PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 22 — 15. November 1929 — Redaktionsschluß für Nr. 24 am 1. Dezember 1929. — 30. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

F. Wolf, Das neue physikalische Institut der Technischen Hochschule Danzig. S. 785.

A. Weißberger u. R. Sängewald, Über die elektrischen Momente einiger unstarrer Moleküle. S. 792.

F. Schröter u. W. Ilberg, Vergleich von Selen- und Photozellen. S. 801.

R. Rinkel, Die Bestimmung von c_p/c_v. S. 805.

K. Lichtenecker, Mischkörpertheorie als Wahrscheinlichkeitsproblem. S. 805.

Vorträge und Diskussionen des V. Deutschen Physikertages in Prag vom 15.—21. September 1929.

H. Fränz, Zur Zählung von α- und H-Teilchen mit dem Multiplikationszähler. Mit Tafel XXIII. S. 810.

H. Wolff, Packungseffekte in den Atomkernen. S. 812.

E. Brüche, Über die Wirkungsquerschnittskurven der Kohlenwasserstoffketten. S. 815.

M. Wolfke u. J. Rolinski, Über die positive Emission des Palladiums. S. 817.

A. Eucken, Chemische Konstanten und Dampfdruckkonstanten. S. 818.

H. Gerdien u. W. Jubitz, Über eine Apparatur zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung fester Körper bei hohen Temperaturen. S. 826.

W. Meißner u. H. Scheffers, Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium IV. S. 827.

J. Malsch, Dielektrizitätskonstante und Assoziation. S. 837.

W. Schottky u. W. Deutschmann, Zum Mechanismus der Richtwirkung in Kupferoxydulgleichrichtern. S. 839.

Besprechungen:

L. A. Ott, Wassermessungen bei Wasserkraftanlagen. S. 847.

A. Staus u. K. v. Sanden, Der kreisrunde Überfall und seine Abarten. S. 847.

A. Stauß, Der Genauigkeitsgrad von Flügelmessungen bei Wasserkraftanlagen. S. 847.

F. Poske, Oberstufe der Physik. S. 847.

F. Poske, Unterstufe der Physik. S. 847.

A. Brill, Vorlesungen über allgemeine Mechanik. S. 847.

F. Kiebitz, Radiotechnik VI, Die elektrischen Wellen. S. 848.

Personalien. S. 848.

Angebote. S. 848.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Das neue physikalische Institut der Technischen Hochschule Danzig[1]).

Von F. Wolf.

Mit Beginn des Wintersemesters 1929/30 wird der neue Erweiterungsbau des physikalischen Instituts unserer Technischen Hochschule in Betrieb genommen. Dadurch erfährt das Institut eine ganz wesentliche Umgestaltung und Verbesserung seiner bisherigen Einrichtung, und die große Raumnot, die in den vergangenen Jahren Forschung und Unterricht empfindlich behinderten, hat ein Ende. Die hiesige Hochschule war ursprünglich nur etwa für den dritten Teil ihrer heutigen Besucherzahl bestimmt. Zu Beginn ihres Bestehens belegten im Semester etwa 100 Studierende der Ingenieurwissenschaften und der Chemie die physikalische Experimentalvorlesung und ebensoviele das Anfängerpraktikum. Fachwissenschaftliche Arbeiten wurden nur vom Institutsdirektor und einem, später zwei Assistenten ausgeführt. Dieser ursprünglich recht eng begrenzte Aufgabenkreis des Instituts wurde durch die neuen Anforderungen, die die Zeit nach dem Kriege mit sich brachte, ganz wesentlich erweitert. Die Besucherzahl von Vorlesung und Praktikum erreicht heute jeweils nahezu 300. Zudem wurde die fachwissenschaftliche Ausbildung von künftigen technischen Physikern und Studienreferendaren neu eingeführt. Damit verschob sich der Schwerpunkt der Institutsaufgaben wesentlich nach der wissenschaftlichen Seite hin. Den Kern des Instituts bilden heute, abgesehen vom Direktor und fünf Assistenten, 12 bis 15 experimentell arbeitende Diplomkandidaten und Doktoranden. Außerdem üben sich 10 bis 15 künftige Studienreferendare in der Demonstration physikalischer Unterrichtsversuche. Der wachsenden Überfüllung des Instituts konnte in den letzten Jahren durch Hinzunahme einiger sonstiger Hochschulräume nur sehr mangelhaft abgeholfen werden. Katastrophal blieben die Verhältnisse vor allem im „großen" Hörsaal, wo für 300 Hörer nur 136

1) Vgl. auch den nächstens erscheinenden Aufsatz in der Siemens-Zeitschrift, der in technischen Dingen weiter in die Einzelheiten geht.

ordentliche Plätze zur Verfügung standen, während alle anderen auf engstem Raum — zum Schaden der Demonstrationen und zur Qual sämtlicher Beteiligten — auf Notbänken untergebracht wurden oder stehen mußten.

Es ist daher ein sehr großer Dienst für das Institut gewesen, daß Herr Prof. Ramsauer noch vor seiner mehrjährigen Beurlaubung die Durchführung eines großen Erweiterungsbaues mit neuem Hörsaal und zahlreichen Laboratorien bewirken konnte. Den edelmütigen Gönnern unseres Instituts, die die hierzu notwendigen Mittel zu Verfügung stellten, sind wir zu tiefem Dank verpflichtet. Die architektonische Leitung des Baues lag in den Händen des Herrn Geh. Reg.-Rat Carsten. Daß es gelang, alle die vielen baulichen

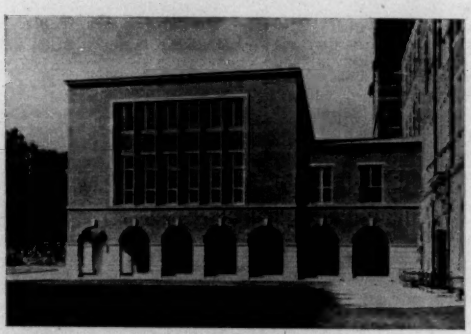


Fig. 1. Außenansicht des Neubaues.

und technischen Sondereinrichtungen für Forschung und Unterricht, die nach der Beurlaubung Herrn Prof. Ramsauers vom Schreiber dieser Zeilen ausgearbeitet und besorgt wurden, zu voller Zufriedenheit durchzuführen, ist das besondere Verdienst unseres Architekten sowie seines vortrefflichen Bauführers, des Herrn Dipl.-Ing. Persicke, die sich allen diesen ungewohnten Schwierigkeiten mit bewundernswerter Langmut und Sorgfalt unterzogen haben.

Der neue Teil, ein wuchtiger, schlichter Bau mit edler Führung der Linien, bildet jetzt zusammen mit dem früheren, im Hauptgebäude der Hochschule gelegenen alten Institut ein großes einheitliches Ganzes, wenn auch bei der Aneinanderfügung der beiden Gebäude im Plan einige kleine Kompromisse nicht zu vermeiden waren. Im folgenden soll eine kurze Übersicht über die jetzige Raumeinteilung und allgemeine Einrichtung gegeben und dann noch besonders auf die neuartige, äußerst zweckmäßige elektrische Schaltanlage eingegangen werden, die im wesentlichen nach den Vorschlägen der Firma Siemens & Halske von ihr zum erstenmal hier verwirklicht worden ist.

Raumeinteilung und allgemeine Einrichtung.

Die Fig. 1 zeigt eine Außenansicht des Neubaues[1]). Seinen Grundriß erkennt man in den Plänen der Fig. 2 und 3 auf der linken Seite wieder. Dieser neue Teil des Instituts hängt mit dem Hauptgebäude der Hochschule an seinen Enden durch zwei Verbindungsbauten zusammen, zwischen denen ein Lichthof übrig bleibt.

1. Hörsaal.

Als wichtigsten Teil birgt der Neubau einen stattlichen Hörsaal mit 400 Sitzplätzen in aufsteigender Anordnung, von denen 92 auf eine besondere, im Plan nicht eingezeichnete Empore entfallen. Er soll, um möglichst stark ausgenutzt zu werden, außer für die physikalische Experimentalvorlesung gleichzeitig als Auditorium Maximum und wohl auch für gelegentliche öffentliche Veranstaltungen der Hochschule dienen. Zu diesem Zweck läßt sich wie in dem neuen Hörsaal des physikalischen Instituts der Technischen Hochschule in München, dem wir überhaupt viele wertvolle Anregungen verdanken, der bühnenartige Vorführungsraum des Saales durch eine schwere rollende Zwischenwand vom Zuhörerraum abschließen. Damit steht dieser für andere Vorträge bereit, ohne daß die physikalische Vorbereitung im Vorführungsraum hinter der Rollwand wesentlich beeinträchtigt wird. Ein Druck auf einen Knopf löst die maschinelle Schließung der Wand aus. An ihr befestigt erscheint gleichzeitig eine große Schreibtafel. Ein leichtes Pult, aus dem Nebenraum hereingeschoben, vervollständigt die Ausstattung des Zuhörerraums zum Hörsaal für nichtphysikalische Zwecke.

Für die Studierenden ist der Saal vom Erdgeschoß des Hauptgebäudes aus durch den vorderen Verbindungsbau und eine geräumige Vorhalle ohne Berührung des eigentlichen Instituts öffentlich zugänglich. Fremde Gäste betreten eine Treppe tiefer im Sockelgeschoß durch die Arkaden eine große Eingangshalle mit Kleiderablage und gelangen von da nach oben.

Der Hörsaal macht im Innern, durchflutet vom Licht acht hoher Fenster mit seinen ruhigen großen Linien und den hellen, fast weißen Farben einen sehr wohltuenden Eindruck. Aus rein subjektiven Gründen wurde für die Demonstra-

1) Für die Herstellung der photographischen Aufnahmen danke ich Herrn Dipl.-Ing. W. Bauer bestens.

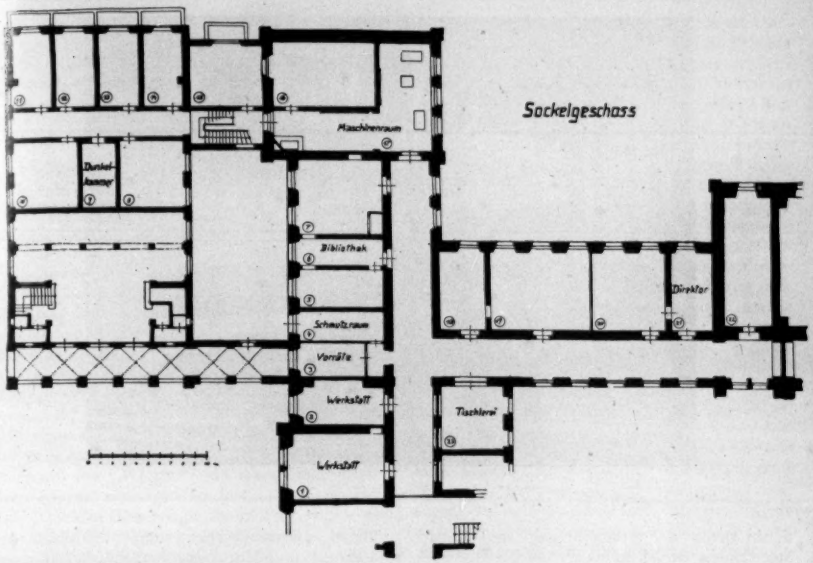


Fig. 2. Grundriß des Sockelgeschosses.

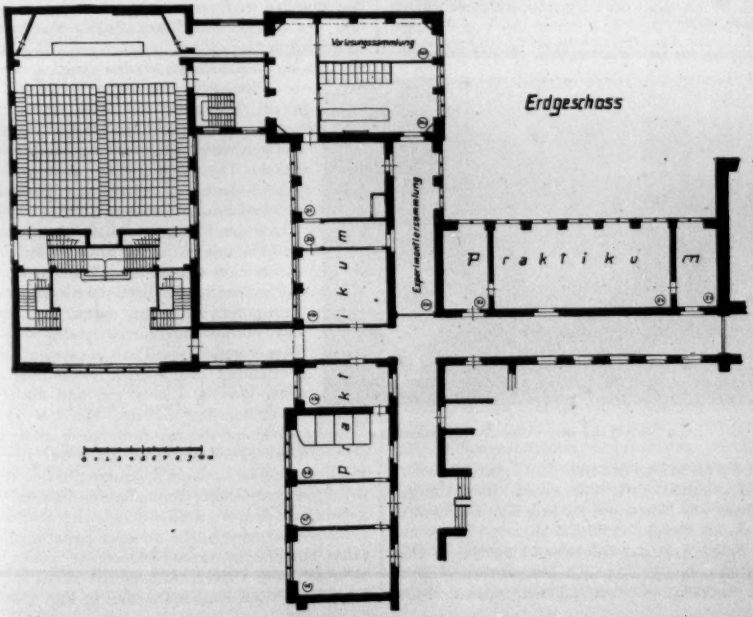


Fig. 3. Grundriß des Erdgeschosses.

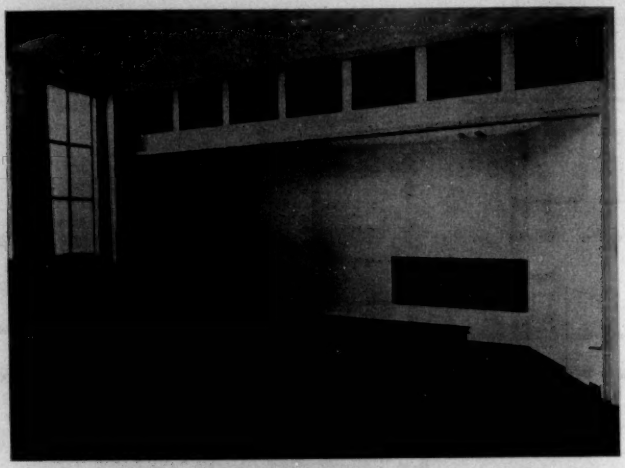


Fig. 4. Großer Hörsaal.

tionen wieder der altbewährte — freilich nach modernsten Gesichtspunkten ausgestattete — Experimentiertisch gewählt. Äußerlich völlig schlicht und glatt ohne irgendwelchen sichtbaren Mechanismus steht er inmitten des Vorführungsraumes (Fig. 4), dessen Wände bis auf die rechts

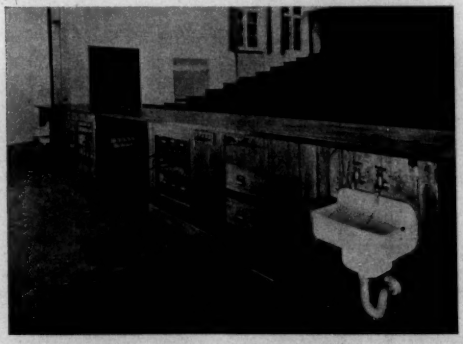


Fig. 5. Rückseite des Demonstrationstisches.

von der Mitte liegende feste Tafel glatt und völlig weiß gehalten sind. Sie sollen einen ruhigen Hintergrund bieten und für beliebige Demonstrationen als Projektionsflächen dienen. Einige auf der linken Seite der Rückwand eingelassene Bolzen, an denen gelegentlich Demonstrationsapparate befestigt werden können, wirken nicht störend. Keinerlei Schalttafeln, Widerstände, Leitungen und dergleichen lenken den Hörer ab. Alle diese rein technischen Hilfsmittel sind von den Wänden weggenommen und nach dem Vorbild des neuen Münchener Saales im Experimentiertisch verborgen, von dessen Rückseite aus sie bedient werden (Fig. 5). Dort befinden sich zwei Schalttafeln für die Wahl, Regelung und Messung der Experimentierströme mit festen Verbindungen nach vier an verschiedenen Punkten des Tisches unauffällig angebrachten Abnahmestellen, ferner eine besondere Hochspannungsabnahme, die bei Bedarf durch die Tischplatte nach oben herausgeführt werden kann. Ein kleines Klemmentäfelchen ist mit zwei Spiegelgalvanometern verbunden, deren Lichtzeiger auf transparenten Skalen unter der Decke des Vorführungsraumes spielen können. Ferner enthält der Tisch in zweckmäßiger Verteilung die nötigen Anschlüsse für Gas, Wasser, Lichtstrom und auch für Vakuum. Der mittlere Teil der Tischplatte und die davorliegende Vorderwand sind herausnehmbar. Über der Experimentierbühne ist noch ein besonderer, durch Wendeltreppe erreichbarer Raum in den Hörsaal eingebaut, von dem aus man durch Löcher im Boden beliebige Hängeversuche in den Experimentierraum hinablassen kann. Diapositive sollen gewöhnlich vom Demonstrationstisch selbst aus je nach Bedarf auf eine der beiden in Fig. 4 sicht-

baren Schrägwände der Bühne geworfen werden. Bei eigentlichen Lichtbildvorträgen ist auch Projektion von der Nische in der Hörsaalrückwand aus möglich. Die Verdunkelung geschieht automatisch durch elektrischen Antrieb.

2. Erdgeschoß.

Die Sammlung für die Experimentalvorlesung ist im alten Bau in möglichster Nähe des Hörsaals (Fig. 3, Erdgeschoß, 52b) untergekommen, so daß die Apparate auf kürzestem Weg zum Vorführungsraum gebracht werden können. Zur Vermeidung gegenseitiger Störungen sind dagegen alle für Laboratoriumszwecke dienenden Apparate und Vorräte, soweit sie nicht in Gebrauch sind, getrennt hiervon in einem besonderen Raum (52c) aufbewahrt. Im übrigen birgt das Erdgeschoß vor allem die Abteilungen des Anfängerpraktikums mit seinen etwa 100 einzelnen Aufgaben, das damit für die Studierenden ebenfalls ohne Betreten des eigentlichen Instituts zugänglich ist. Die Räume der Südseite (53, 54, 55) enthalten die „Wärme" und die „Elektrizität", drei Räume der früheren Ostfront (48 bis 50) die „Optik". Einer von ihnen (48) wurde für Dunkelversuche durch Zwischenwände in einzelne Kammern unterteilt. Die „Mechanik" ist in einem Saal des Neubaus untergekommen, der sich im Stockwerk über der Vorhalle des Auditorium Maximum befindet und in den Plänen nicht wiedergegeben ist. Dem Lehrstuhl für theoretische Physik dienen die im Norden an die Praktikumsabteilung „Optik" anstoßenden Räume (46, 47). Der zugehörige kleine physikalische Hörsaal befindet sich eine Treppe höher im Hauptgebäude der Hochschule. Ein Überrest des früheren großen Hörsaals (52a), der noch die alte Experimentieranlage und einige Bankreihen behalten hat, ist für die Demonstrationsübungen der künftigen Studienreferendare, für den Glasblasekursus und ähnliches bestimmt. Schließlich bleibt zwischen ihm und der Praktikumsabteilung „Optik" noch ein Laboratoriumsraum (51) übrig.

3. Sockelgeschoß, Laboratoriumseinrichtungen.

Das eigentliche physikalische Institut befindet sich eine Treppe tiefer im Sockelgeschoß (Fig. 2). Die Werkstätten bewachen den einzigen Eingang. Links liegen die beiden mit zahlreichen guten Werkzeugmaschinen ausgestatteten Mechanikerwerkstätten (1, 2), die große für Gehilfen, Lehrlinge und Praktikanten, die kleine für den Meister. Rechts vom Eingang liegt die Tischlerei (23). Von der Einrichtung einer besonderen Praktikantenwerkstatt wurde bewußt abgesehen, da das unbeaufsichtigte Arbeiten der Praktikanten erfahrungsgemäß oft nur wenig erfreuliche Früchte trägt. An die Mechanikerwerkstätten schließt sich ein Raum für ihre Vorräte an (3), hieran ein Schmutzraum (4) für Arbeiten mit Quecksilber, Glasschleiferei, Ladung tragbarer Akkumulatoren und anderes. Der übernächste Raum (6) enthält die kleine Institutsbibliothek. Das Direktionszimmer liegt auf der Südseite (21), daneben das Laboratorium des Direktors (20). Der jetzige Maschinen- und Schaltraum (17) wurde aus dem ehemaligen Maschinenraum durch Hinzunahme eines Nachbarzimmers gewonnen. Leider ließ es sich nicht vermeiden, daß er gleichzeitig als Durchgang nach den Neubaulaboratorien und nach der inneren Treppe zum Erdgeschoß dient. Wenigstens konnten Maschinen und Schalttafeln so angeordnet werden, daß sie nicht stören und auch keinen Schaden leiden.

Alle übrigen Räume (5, 7 bis 16, 18, 19 und 22) des Sockelgeschosses und der schon genannte im Erdgeschoß (51) werden als Laboratorien und Arbeitszimmer für Assistenten und Praktikanten verwandt. Der vom Maschinenraum umgrenzte Raum (16) soll voraussichtlich bald eine Stabilivoltanlage aufnehmen und zusammen mit seinem Nachbarzimmer (15) für die einschlägigen Arbeiten vorbehalten bleiben. Im Neubau liegt noch eine geräumige Dunkelkammer (9) mit vorzüglicher Einrichtung für photographische Zwecke. Die Laboratorien sind mit allem Notwendigen aufs beste versehen. An den Wänden befinden sich Leisten oder Dübel zum Aufhängen von Gegenständen und Verspannen von Drähten, teilweise auch Holz- und Steinkonsolen zum Aufbau von Elektrometern und Galvanometern. Die Fenster können durch Rollvorhänge aus schwarzem Filz verdunkelt werden. Gute Beleuchtung, Gas, Wasser, Steckdosen und Wandarme sind reichlich vorhanden und mit Rücksicht auf die Versuchsaufbauten möglichst zweckmäßig verteilt. Die hochherzige Stiftung einer großen Hochvakuum-Ölpumpe durch die Firma Siemens & Schuckert, Nürnberg, ermöglichte im neuen Teil des Instituts die Einrichtung einer fest eingebauten zentralen Vakuumanlage, die im Hörsaal und in den Laboratorien durch auf die Metallröhren aufgekittete Glashähne mit Schlaucholiven und Quecksilbermanometern verschlossen ist und das Vorvakuum für Arbeiten mit Diffusionspumpen liefert. Von der Einrichtung einer Druckluftanlage wurde abgesehen, da wir mit kleinen transportabeln Druckluftbomben für alle Zwecke die besten Erfahrungen gemacht haben. Diese werden gefüllt am Kompressor unserer im Maschinenraum aufgestellten Luftverflüssigungsanlage, die die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft gestiftet hat

Jedes Laboratorium enthält fünf verschiedene gesicherte, hochisoliert zugeführte Anschlüsse an eine konstante Spannungsquelle für elektrometrische Meßzwecke. Für den alten und den neuen Bau steht hierzu je eine besondere 300-voltige Kleinakkumulatorenbatterie zur Verfügung, die jeweils in dem betreffenden Korridor Aufstellung fand. Auf der Ladetafel für die Batterie des Neubaues wird gleichzeitig die Spannungsquelle für eine elektrische Zentraluhranlage mit bedient, die wir ebenfalls einer Stiftung verdanken. Die Hauptuhr hängt im Raum 8, Nebenzifferblätter befinden sich im großen Hörsaal und an verschiedenen Stellen der Korridore. Auf die Laboratoriumsschalttafeln für Experimentierströme soll erst im Zusammenhang mit der gesamten Schaltanlage eingegangen werden.

Fig. 6. Ausschnitt aus einem Laboratorium.

Die Fig. 6 zeigt einen Ausschnitt aus einem Laboratorium des Neubaues (10). Links über der Tür erkennt man die vom Institut selbst gebaute Abnahmestelle mit Sicherungen für die Elektrometerspannungen. Dann folgen nach rechts zunächst eine der hier üblichen Druckluftbomben, das Wasserbecken, weiter der Anschluß der festen Vakuumanlage, ein Lichtsteckkontakt, die Experimentierschalttafeln und schließlich ein Gasanschluß.

Die elektrische Experimentieranlage.

1. Stromquellen.

Das Institut bezieht seine ganze elektrische Energie in Form von Gleichstrom von 220 Volt aus dem Hochschulnetz. Dieser Netzstrom ist allen Laboratorien sowie den Hörsälen unmittelbar zugeführt zur Entnahme größerer Leistungen, bei denen es weniger auf gute Konstanz ankommt. Ferner werden damit Umformeraggregate angetrieben. Das erste enthält einen Gleichstromgenerator von 10 kW bei 230 Volt Spannung. Durch Fremderregung läßt sich die Spannung in dem weiten Bereich von 20—320 Volt regulieren. Die Maschine dient vor allem der Ladung der Akkumulatorenbatterien, außerdem für Experimentierzwecke. Das zweite Aggregat erzeugt durch einen Synchrongenerator Drehstrom von 9 kVA bei $\cos\varphi = 0{,}8$ und der Spannung $3 \times 220/127$ Volt. Der Nulleiter ist herausgeführt. Durch Regelung des Erregerstroms kann die Spannung bis auf 50 Proz. des Nennwertes herabgedrückt werden. Die Drehzahl des Motors läßt sich zwischen 1280 und 1600 pro Minute variieren, was eine Frequenzveränderlichkeit von 43—53 Hertz bedingt. Der Motor wird gleichzeitig dazu verwandt, mittels Riemens den Kompressor für die Luftverflüssigungsanlage anzutreiben. Die dritte, schon ältere Maschine liefert hochgespannten Gleichstrom von maximal 4500 Volt und 0,2 Amp. Auch diese Spannung läßt sich in weitesten Grenzen variieren.

In allen Fällen, wo es auf konstante Stromverhältnisse ankommt, werden die Akkumulatorenbatterien verwandt, die im Keller der Hochschule untergebracht sind. Es stehen im ganzen 330 Volt in 165 Zellen mit der höchstzulässigen Entladestromstärke von 45 Amp. zur Verfügung. Bei sehr vielen der hiesigen Arbeiten ergab sich immer wieder die Notwendigkeit der Unabhängigkeit der benutzten Stromquellen voneinander. Man denke sich nur beispielsweise Untersuchungen an irgendwelchen Korpuskularstrahlen, die etwa erzeugt, beschleunigt, abgelenkt, verzögert und elektrometrisch gemessen werden sollen. Obwohl hierzu zunächst tragbare Akkumulatoren und Spannungskästen zur Verfügung stehen, mußte doch auch die fest aufgestellte Batterie in möglichst viele einzelne Gruppen unterteilt werden, deren Enden völlig unabhängig voneinander der Verteileranlage zugeführt sind. Es stehen auf diese Weise die folgenden 10 selbständigen Batterien zur Verfügung:

50 V.;
50 V.;
50 V.;
50 V.;
50 V.;
20 V.;
20 V.;
20 V. unterteilt in 2×10 V.;
10 V. unterteilt in 4 und 6 V.; schließlich
10 V.,

die sich natürlich auch zu beliebigen größeren Spannungen zusammenschalten lassen. Ferner ist für reine Spannungszwecke eine kleinere Batterie für nur 1,2 Amp. maximalen Entladestrom von 170 Volt vorhanden, die noch einen Abzweig zur Entnahme der Teilspannungen 100 und 70 Volt besitzt.

2. Verteilung der Stromquellen.

Die Bedienungsschalttafeln der Maschinenumformer befinden sich im Maschinenraum in unmittelbarer Nähe der Aggregate selbst. Der Drehstrom wird von da aus den Hörsälen und allen Laboratorien zugeführt, zum Teil nur in zwei Phasen, *RS*, *ST* oder *RT*. Die Hochspannung kann im großen Hörsaal und sonst nur an einzelnen Stellen des Instituts abgenommen werden. Der Maschinengleichstrom ist — dadurch beliebig wählbar — dem großen Kreuzschienenverteiler zugeführt, der etwa 2×4 m² Wandfläche des Maschinenraums einnimmt. Der Kreuzschienenverteiler besitzt 24 horizontale, verdeckte Primärmaschinen, an die die Leitungen der genannten Gruppen der Batterie für starken Strom und der Maschinengleichstrom angelegt sind. Von den 59 vertikalen, vorderseitig angebrachten Sekundärschienen führen 46 Wahlleitungen nach Laboratorien und Hörsälen. Zwei Schienen dienen zur Ladung, und eine kann zur Erdung verwandt werden. Der Zweck der restlichen 10 Schienen wird weiter unten klar. Neben den Schienen ist noch eine vertikale Reihe von Steckbuchsen vorhanden, an denen die nötigen Verbindungen beim Hintereinanderschalten der einzelnen Teilbatterien hergestellt werden.

Außer diesem Verteilungssystem für starke Ströme besitzt das Institut noch ein zweites sog. „Hausleitungssystem", das mit maximal 25 Amp. belastbar ist. Die Hausleitungszentrale, ebenfalls im Maschinenraum, enthält einfach 64 Klemmschrauben mit isolierten Köpfen, an denen diese schwächeren Leitungen nach den Zimmern und Sälen angelegt sind und mittels isolierter, mit Polschuhen versehener Kabel zusammengeschaltet werden können. Das Hausleitungssystem wurde aus verschiedenen Gründen eingeführt. Einmal sollte dadurch dem großen Übelstand abgeholfen werden, daß bisher das alte Institut teilweise nur sehr mangelhaft mit Wahlleitungen versehen war. Oft hatten mehrere, in einem Fall fünf Zimmer nur ein Paar Wahlleitungen gemeinsam zur Verfügung. Jetzt sendet das Hausleitungssystem außerdem noch mindestens ein, in manchen Fällen auch mehrere Leitungspaare in jeden Raum. Zur Versorgung dieser Leitungen mit Batteriestrom dienen die oben erwähnten restlichen 10 Sekundärschienen des Kreuzschienenverteilers, die nach 10 besonderen Klemmen auf die Hausleitungszentrale hinübergeführt sind und dort mit den Zimmerleitungsklemmen verbunden werden können. Desgleichen enden hier in drei weiteren Klemmen die Anschlüsse der Spannungsbatterie von 170 Volt, die demnach auf dieselbe Weise in die Arbeitsräume geleitet wird. Auch zur Fernregelung der Maschinensätze von den Sälen und Zimmern aus können die Hausleitungen verwandt werden. Die betreffenden Erregerleitungen sind zu diesem Zweck ebenfalls über besondere Klemmen der Hausleitungszentrale geführt. Schließlich ermöglicht das Hausleitungssystem die elektrische Verbindung beliebiger Räume untereinander. Es werden dadurch Fernversuche, etwa Fernauslösungen, Fernregistrierungen und ähnliches möglich.

3. Die Verbraucherstellen, Querverbindungen.

Über die Benutzung der Stromquellen und Wahlleitungen durch die einzelnen Verbraucherstellen ist noch folgendes zu sagen: Im großen Hörsaal sind Netzstrom von 220 Volt und Drehstrom auf die im linken Teil des Experimentiertisches eingelassene Marmortafel gelegt und werden von hier aus bedient. Auf der rechten Tafel enden sechs Leitungen des Kreuzschienenverteilers in Steckbuchsen, so daß man sich noch im Saal durch Stöpseln verschiedene Spannungen wählen kann. Außerdem sind hier sechs Hausleitungen zugeführt für die Fernregelung der Maschinen und ähnliche Zwecke. Zu jeder Schalttafel gehört noch ein großer Regler, außerdem je ein Strom- und ein Spannungsmesser zur Kontrolle für den Vorführenden, kleine Profilinstrumente, die von oben her in die Platte des Experimentiertisches eingelassen und mit dickem Glas bedeckt sind, ohne die Ebenheit der Tischfläche zu stören.

Die Laboratorien besitzen jeweils zwei Marmortafeln, von denen die eine, große, mit Sicherungen, Hebelschaltern und Abnahmeklemmen, die andere, kleinere, nur mit Abnahmeklemmen versehen ist. In jedem Raum trägt die Haupttafel den Netzstarkstrom und Wechsel- oder Drehstrom, außerdem in einzelnen Fällen verschiedene Anzahlen von Wahlleitungen des Kreuzschienenverteilers. Im alten Institut sind es durchweg nur zwei, im neuen gewöhnlich vier, in den großen Räumen sogar sechs Wahlleitungen. Die kleineren Klemmentäfelchen, die unmittelbar unter den Haupttafeln angebracht sind, enthalten die Enden der Hausleitungen und vermehren damit die Anzahl der unabhängig voneinander zuführbaren Batterien. Um in dieser Beziehung die Möglichkeiten noch zu vergrößern, — um beispielsweise auch dann noch mehrere Spannungen

unabhängig voneinander zuführen zu können, wenn die Hausleitungen des betreffenden Raumes etwa für Fernregistrierung besetzt sind — hat Siemens & Halske folgende hübsche, einfache Einrichtung getroffen: Die kleinen Täfelchen der Laboratorien wurden mit viel mehr Klemmen versehen, als der zugeführten Anzahl der Hausleitungen entspricht. In diesen Klemmen enden tote Leitungen, die jeweils von entsprechenden Klemmen der Täfelchen in beiden Nachbarzimmern ausgehen. Die Fig. 7 zeigt diese Verhält-

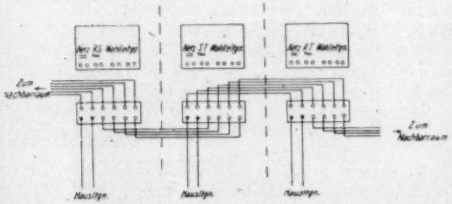


Fig. 7. Prinzip der Leitungsführung nach den Laboratorien.

nisse für drei aufeinanderfolgende Laboratorien des Neubaues. Durch diese Einrichtung ergibt sich — ganz abgesehen von den an sich nützlichen Verbindungen zwischen benachbarten Räumen — die Möglichkeit, mittels dieser Verbindungsleitungen im Bedarfsfall von den Haupttafeln oder auch von den Hausleitungen der Nachbarzimmer aus durch rasch zusammengeklemmte Drahtverbindungen weitere Stromkreise in einen Raum zu führen. Wenn nötig, lassen sich derartige Verbindungen natürlich auch über mehrere Zimmer hinweg zusammenholen. Freilich geschehen solche Schaltungen immer auf Kosten der Unabhängigkeit der benachbarten Arbeitsstellen, aber die Möglichkeiten, die sich durch diese Einrichtung ergeben, sind jedenfalls unglaublich zahlreich und daher für unsere physikalischen Zwecke äußerst wertvoll.

Danzig-Langfuhr, im Juli 1929.

(Eingegangen 14. September 1929.)

Über die elektrischen Momente einiger unstarrer Moleküle.

Von Arnold Weißberger und Rudolf Sängewald[1]).

(Aus dem Chemischen Laboratorium und dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig.)

Das Vorhandensein elektrischer Momente bei Verbindungen des Typus $C\alpha_4$[2]) und bei p-Disubstitutionsprodukten von Benzol und Diphenyl[3]) mit gleichen sauerstoffhaltigen Substituenten wurde in Übereinstimmung mit Folgerungen aus anderen chemischen und physikalischen Daten[4]) damit erklärt, daß die Valenzen des Sauerstoffes im Winkel zueinander stehen und die Substituenten bei Drehbarkeit um einfache Bindungen auch nichtzentrosymmetrische Lagen zueinander einnehmen. Verbindungen deren elektrische Momente hiervon abhängen, werden unstarr[5]) genannt. Ihre Existenz steht in Einklang mit den Annahmen der klassischen Stereochemie über die Beweglichkeit einfach gebundener Gruppen[6]). Die quantitative Beschreibung dieser Erscheinungen kann die Möglichkeit zu näherem Einblick in jene Bewegungsverhältnisse bieten, besonders wenn es gelingt die Vektortheorie der elektrischen Momente auf unstarre Moleküle auszudehnen[7]), um die bei diesen

1) Die Verfasser sind Herrn Prof. Debye aufrichtig dankbar für die Vermittlung und Förderung ihrer Zusammenarbeit, in der W. nach stereochemischen Gesichtspunkten Verbindungen auswählt, präpariert und die Ergebnisse der von S. durchgeführten und beschriebenen physikalischen Messungen und Berechnungen diskutiert.

2) L. Ebert, R. Eisenschitz u. H. v. Hartel, Phys. Chem. B **1**, 94, 1928; J. Estermann, Phys. Chem. B **2**, 287, 1929.

3) J. W. Williams, Physik. Zeitschr. **29**, 271, 1928; A. Weißberger u. J. W. Williams, Phys. Chem. B **3**, 367, 1929.

4) J. Piccard, Helv. chim. act. **7**, 800, 1924; A. Eucken, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **16**, 408, 1920; El. Chem. **26**, 377, 1920; vgl. aber A. Eucken u. L. Meyer, Physik. Zeitschr. **30**, 397, 1929; F. Hund, Zeitschr. f. Physik **31**, 81, 1925.

5) K. Højendahl, Studies of Dipole-Moment, Kopenhagen 1928, S. 61; Physik. Zeitschr. **30**, 391, 1929; K. L. Wolf, Phys. Chem. B **3**, 128, 1929; A. Weißberger u. J. W. Williams l. c.

6) K. Højendahl, l. c., W. Hückel, Phys. Chem. B **2**, 451, 1929. A. Weißberger, Physik. Zeitschr. **29**, 272, 1928.

7) Die obenzitierten Autoren verstehen unter unstarren (pliable) Molekülen solche, in denen winkelige Gruppen auch ohne Störung durch elektromagnetische Felder nicht die symmetrischsten Lagen zueinander einnehmen, sondern gegeneinander drehbar sind. G. Jung und A. Schleede (Phys. Chem. B **4**, 207, 1929) untersuchen theoretisch die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Momente unstarrer Moleküle unter der Annahme, daß die bei ihnen beobachteten Dipolmomente durch die angelegten

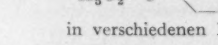
gefundenen Dipolmomente stereochemisch auszuwerten.

Wir untersuchen deshalb unstarre Verbindungen auf ihre elektrischen Momente und teilen im Folgenden einige Ergebnisse über deren Abhängigkeit vom Solvens, sowie von Größe, chemischer Zusammensetzung und Stellung der Substituenten mit.

1. Zunächst vergewisserten wir uns darüber, wie weitgehend die Ausdehnung der Debyeschen[1]) Theorie auf verdünnte Lösungen, nach der die elektrischen Momente von der Natur des dipolfreien Solvens, in dem Dielektrizitätskonstanten und Molekularrefraktionen bestimmt werden, (im wesentlichen) unabhängig sein sollen, für Moleküle der zu untersuchenden Art gilt. Sie wurde für starre Dipole wiederholt[2]), für unstarre des Typus Ca_4 von Ebert und seinen Mitarbeitern bei einigen Verbindungen in Benzol (bzw. *p*-Xylol) und Tetrachlorkohlenstoff[3]) geprüft und bestätigt. Wie die Tabelle I zeigt, ist das elektrische Moment auch des Hydrochinondiäthyläthers in Cyclohexan, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff gänzlich unabhängig vom Solvens, so daß irgendwelche Solvatationen bzw. Polarisationen des Lösungsmittels entweder nicht eintreten oder für die gefundenen Dipolmomente ebenso unerheblich sind, wie bei starren Dipolen, z. B. Aceton, dessen elektrisches Moment auch dann unabhängig vom Lösungsmittel ist, wenn dieses die Lage seiner Absorption im U. V. verschiebt[4]).

Tabelle I.

Hydrochinon-diäthyläther



in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Moment × 10^{18} e. s. E.
Benzol	1,76
Tetrachlorkohlenstoff	1,72
Cyclohexan	1,74
Schwefelkohlenstoff	1,74

2. Die Größe der mit den polaren Gruppen verbundenen Reste gesättigter Kohlenwasserstoffe ist bei einigen Verbindungsklassen wie z. B. Alkoholen, Halogenverbindungen[1]) und Ketonen[2]) ohne, oder von sehr geringem Einfluß auf deren Dipol-Momente, während sich die Polarität der einfachen Äther nach Stuart, sowie Sänger und Steiger[3]) stark mit wachsender Größe der Radikale verringert.

Stoff	Strukturformel	Moment × 10^{18} e. s. E.[3])
Dimethyläther	$CH_3 \cdot O \cdot CH_3$	1,32
Diäthyläther	$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	1,22
Di-n-propyläther	$C_3H_7 \cdot O \cdot C_3H_7$	0,86

Die elektrischen Momente der Äther des Hydrochinons auch mit wesentlich größeren Alkylresten werden dagegen, wie Tabelle II zeigt, von deren Größe nur wenig beeinflußt. Die erwähnte Abhängigkeit bei den einfachen Äthern dürfte deshalb nicht auf die Polarisierung von Alkylen und Mittelatomen (*O*, *N*)[4]), die die Valenzrichtungen der letzteren verändert, zurückzuführen sein, sondern auf eine gegenseitige Verdrängung der Alkylgruppen untereinander, die eine Streckung des Moleküls bewirkt und bei den Hydrochinon-dialkyläthern wegen des zwischen den Alkoxylen liegenden Benzolkernes nicht eintritt. Daß dieser selbst auf die Alkylgruppen nicht so wirkt, wie diese aufeinander, steht mit seiner Form in Einklang.

3. Von den Paradisubstitutionsprodukten des Benzols wurden als typische unstarre Dipole bisher nur Äther und Ester, also Verbindungen, die *O*-Brücken enthalten, beschrieben. Wir reihten ihnen kürzlich die am Stickstoff tetraalkylierten *p*-Phenylen- und *p*-Diphenylen-diamine an[5]), während sich die entsprechenden Wasserstoffverbindungen als zu schwer löslich erwiesen, um bei unserer Arbeitsweise sichere Aussagen über ihre elektrischen Momente zu gestatten.

Die elektrische Neutralität gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit normalen und mit verzweigten Ketten[6]) ließ vermuten, daß Alphylgruppen in *p*-Stellung am Benzolkern keine elektrischen Momente zeitigen würden, auch wenn, wie im *p*-Diäthyl-benzol die Valenzen der mit dem Kern und den Methylgruppen

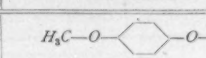
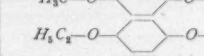
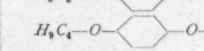
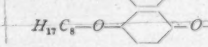
Felder induziert seien. — Von A. Eucken und L. Meyer (Physik. Zeitschr. **30**, 397, 1929) wird ebenfalls eine innermolekulare Orientierung durch die Feldwirkung diskutiert.

1) P. Debye, Handb. d. Radiologie **6**, 597 ff. Leipzig 1925; Polare Molekeln, Leipzig 1929.
2) Lit. s. bei Debye und bei Højendahl, l. c.
3) Phys. Chem. B **1**, 94, 1928.

1) K. L. Wolf, Phys. Chem. B **2**, 39, 1929.
2) I. Errera u. M. L. Sherrill, Leipziger Vorträge 1929.
3) H. A. Stuart, Zeitschr. f. Phys. **51**, 490, 1926; R. Sänger u. O. Steiger, Helv. Phys. Act. **2**, 136, 1929; R. Sänger, Leipziger Vorträge 1929, Leipzig 1929.
4) W. Heisenberg, Z. El. Chem. **34**, 347, 1928; F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **31**, 81; **32**, 1, 1925.
5) Phys. Chem. B **5**, 237, 1929.
6) Siehe die Tabellen bei P. Debye, Polare Molekeln.

Tabelle II.

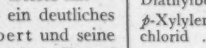
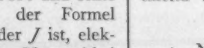
Äther des Hydrochinons in Benzol.

Stoff	Strukturformel	Moment × 10^{18} e. s. E.
Hydrochinon-dimethyläther		1,8[1]
Hydrochinon-diäthyläther		1,7[6]
Hydrochinon-di-n-butyläther		1,7[9]
Hydrochinon-di-n-octyläther		1,6[3]

verbundenen sekundären Kohlenstoffatome im Winkel (von etwa 110°) zueinander stehen. Die Untersuchung (Tabelle III) bestätigt diese Erwartung und zeigt, daß bei stereochemischen Folgerungen aus Dipol-Momenten auch winkelige Gruppen mit zu vernachlässigender eigener Polarität außer acht gelassen werden können, natürlich nur sofern diese nicht durch räumliche Beeinflussung polare Gruppen oder Atome stören.

Daß aber auch im *C*-Atom gewinkelte polare Gruppen zum Auftreten von Dipolmomenten bei strukturell symmetrischen aber unstarren Verbindungen führen, zeigen die Messungen am *p*-Xylylendichlorid (Tab. III). Dieses hat — ebenso wie das Äthylenchlorid — ein deutliches elektrisches Moment, während Ebert und seine Mitarbeiter für Verbindungen der Formel $C(CH_2X)_4$, in denen *X Cl*, *Br* oder *J* ist, elektrische Neutralität fanden. Der Unterschied rührt daher, daß in diesen Pentantetrahaloiden die Drehbarkeit der Gruppen-CH_2X um die Bindungen mit den zentralen *C*-Atomen wegen der Größe und Ladung der Halogene praktisch aufgehoben ist. Baut man nämlich ihr Modell unter Weglassung der Wasserstoffatome und mit tetraedrischer Anordnung der Kohlenstoffvalenzen aus neun aneinandergepackten Kugeln auf, so sieht man, daß nur solange die die Halogene darstellenden Kugeln kleiner bis gleich denen für die Kohlenstoffatome sind, freie Drehbarkeit um die *C-C*-Bindungen besteht. Da das Volumen der Halogene vom Chlor aufwärts aber größer als das des Kohlenstoffes ist und ihr wirksames Volumen durch ihre gleichsinnige Ladung noch wesentlich vergrößert wird, können die -CH_2X-Gruppen in den Pentantetrahaloiden nur Schwingungen von kleiner Amplitude um die zentrosymmetrische Lage in der die Halogene am weitesten voneinander entfernt sind, ausführen. Beim *p*-Xylylendichlorid und auch beim Äthylenchlorid dagegen sind die -CH_2X-Gruppen selbst bei einem Verhältnis der Atomvolumina, bei dem sie in den Pentan-tetrahaloiden fast ganz festgelegt sind, noch frei drehbar. Erstreckt man diese Betrachtung unter Festhalten an der tetraedrischen Anordnung der Kohlenstoffvalenzen auf die Orthokohlensäureester, so ergibt sich aus deren Dipolmomenten, daß das Verhältnis der wirksamen Volumina von Methyl und Äthyl zu Sauerstoff kleiner als das von Chlor zu Kohlenstoff ist.

Tabelle III.

Stoff	Strukturformel	Moment × 10^{18} e.s.E.
Diäthylbenzol		0,2[1])
p-Xylylendichlorid		2,2[3]

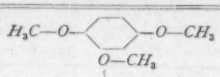
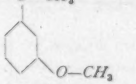
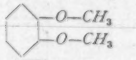
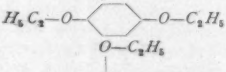
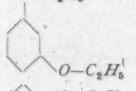
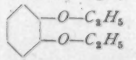
4. Nach der Vektortheorie der elektrischen Momente[2]) lassen sich diejenigen der Disubstitutionsprodukte des Benzols aus den Momenten der Monosubstitutionsprodukte berechnen. Dabei wird angenommen, daß die den polaren Gruppen zukommenden Vektoren in einer Ebene liegend Winkel von 60°, 120° und 180° miteinander bilden. Die an starren Molekülen gefundenen Dipolmomente stehen mit den hiernach berechneten in befriedigender Übereinstimmung. Abweichungen zeigen sich vor allem für die Ortho-Verbindungen, deren Momente z. T. kleiner gefunden als berechnet werden. Sie sind einerseits mit der gegenseitigen Abstoßung der Substituenten, anderseits mit der Schwächung benachbarter Dipole durch Influenz erklärt worden[3]). Auch für Diderivate mit verschiedenen Substituenten, von denen der eine gewinkelt ist (Chlorphenole und Kresole), gelang es nach anfänglichen Schwierigkeiten die Dipolmomente aus denen der Monosubstitutionsprodukte zu berechnen, bzw. sie in gewisse

1) Nach der benutzten Methode nicht von 0 zu unterscheiden.

2) I. I. Thomson, Phil. Mag. **46**, 513, 1923.

3) K. Højendahl, l. c.

Tabelle IV.

Stoff	Strukturformel	Moment × 10^{18} e. s. E.
Hydrochinon-dimethyläther		1,8₁
Resorcin-dimethyläther		1,5₈
Brenzcatechin-dimethyläther		1,3₁
Hydrochinon-diäthyläther		1,7₆
Resorcin-diäthyläther		1,7₀
Brenzcatechin-diäthyläther		1,3₇

Grenzen einzuschließen[1]). Dabei ergab sich, daß der der -*OH*-Gruppe zukommende Vektor nahezu senkrecht zur Diagonale des Benzolringes steht.

An den Dioxybenzol-dialkyläthern, unstarren Verbindungen mit zwei gleichen winkeligen Substituenten, findet man nun nicht nur deutliche Dipol-Momente für die *p*-Derivate, sondern wie Tabelle IV zeigt, im Gegensatz zu den Erfahrungen an starren Diderivaten des Benzols, auch deren Abfall beim Übergang zu den *m*- und vor allem zu den *o*-Verbindungen.

Das elektrische Moment des Hydrochinon-dimethyläthers berechnet sich aus dem des entsprechenden Monoderivates Anisol ($\mu = 1{,}16 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.[2]), bei freier Drehbarkeit der Substituenten und unter der Annahme, daß der der Methoxylgruppe entsprechende Vektor senkrecht auf der Ringebene steht zu $1{,}16 \cdot \sqrt{2} \cdot 10^{-18} = 1{,}64 \cdot 10^{-18}$ e. s. E, während der beobachtete Wert ($\mu = 1{,}81 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.) etwas größer ist.

Für die *m*- und *o*-Verbindungen, Resorcin-dimethyläther und Brenzcatechin-dimethyläther, ergibt die Rechnung unter den gleichen Annahmen wie für den Hydrochinon-dimethyläther das gleiche Moment. Der tatsächliche Wert des Momentes der Meta-Verbindung ist aber etwas, der des Orthoderivates bedeutend geringer als derjenige jener Verbindung, was wieder, sieht man von der Influenzwirkung ab, auf eine starke gegenseitige Abstoßung der Alkoxylgruppen schließen läßt. Bei den Para- und Ortho-Diäthyläthern liegen die Verhältnisse ganz analog, aber das Moment der Metaverbindung ist von dem des Paraderivates weniger verschieden als bei den Methyläthern.

Diese Ergebnisse mahnen zur größten Vorsicht bei stereochemischen Schlüssen aus den Dipolmomenten von Substanzen mit gewinkelten polaren Gruppen, solange „Anomalien" der eben beschriebenen Art nicht vorauszusagen und einigermaßen rechnerisch zu erfassen sind.

Methode, Apparatur, Berechnungsart.

Zur Ermittlung der DK diente eine Kompensationsmethode, bei welcher Kapazitätsänderungen eines die zu untersuchenden Lösungen als Dielektrikum enthaltenden Drehkondensators durch einen parallelgeschalteten Luftkondensator ausgeglichen werden. Zum Anzeigen der erreichten Kompensation dient eine elektrische Resonanzanordnung, bei welcher mittels Lautsprechers oder Galvanometers auf das Verschwinden tonfrequenter elektrischer Schwebungen eingestellt wird.

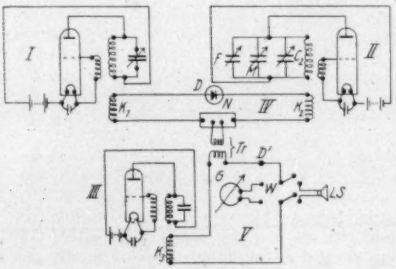
Zu diesem Zwecke wirken (s. Fig.) zwei Röhrensender I und II von Radiofrequenz ($\lambda = 300$ m) auf den Kreis IV ein, welcher außer den Kopplungsspulen K_1 und K_2 einen Detektor D und einen 2-Röhren-Niederfrequenzverstärker N mit dem Ausgangstransformator Tr enthält. Der Schwingkreiskapazität C_2 des Senders II sind die erwähnten zwei Kondensatoren (M und F

1) P. Walden u. O. Werner, Phys. Chem. B **2**, 10, 1929; K. L. Wolf, Phys. Chem. B **3**, 128, 1929; A. Eucken u. L. Meyer, l. c.

2) K. Højendahl, l. c.

in der Fig.) parallel geschaltet, welche den *DK*-Messungen der zu untersuchenden Lösungen dienen. *F* ist ein vergoldeter Ein-Platten-Drehkondensator, welcher in die Lösungen eintaucht. Das die Lösungen enthaltende Glasgefäß befindet sich, von einem Metallzylinder umgeben, in einem auf $25^0\,C \pm 0{,}1^0$ eingestellten Wasserthermostaten.

Die Drehplatte des Kondensators *F* wird zu Beginn jeder Messung in eine bestimmte Anfangsstellung *a* gebracht, und sodann der Kondensator *M* so eingestellt, daß keine hörbaren Schwebungen im Kreise IV auftreten, d. h. daß



der Schwebungston im Lautsprecher *LS* verschwindet, welcher in den die Sekundärspule von *Tr* enthaltenden Kreis V eingeschaltet ist. Nunmehr wird die Platte von *F* in eine ganz bestimmte Endlage *b* herausgedreht und daraufhin durch Hineindrehen der beweglichen Platten von *M* wiederum Schwebungstonlosigkeit im Kreise IV herbeigeführt. Da die Kapazitätsänderungen von *F* beim Überstreichen des Bereiches *a*—*b* jedesmal der *DK* der benutzten Lösung proportional sind, und da in einem vorher ermittelten streng linearen Teil der Charakteristik von *M* die Kompensation vorgenommen wird, so verhalten sich die *DK* verschiedener Flüssigkeitsfüllungen einfach wie die an der Skala von *F* abgelesenen Teilstrichintervalle. Die Annahme einer *DK* des reinen Benzols bei 25^0 C von 2,282 macht diese zunächst nur relativen *DK*-Messungen zu absoluten. Mit einer derartigen Anordnung sind bereits sehr viele Dipolmessungen in verdünnten Lösungen — z. B. von Williams[1]) — ausgeführt worden.

Zur Sicherheit wurde vor und nach jeder Messung in einer Lösung eine solche im reinen Lösungsmittel eingeschaltet, um irgendwelche mechanischen Veränderungen am Kondensator *F* während der Reinigung, Trocknung und Neufüllung sofort zu bemerken. Das benutzte Meßverfahren mit einem variablen Flüssigkeitskondensator und der relativen Bestimmung von Kapazitätsdifferenzen zwischen zwei ganz bestimmten Stellungen der Drehplatten hat gegenüber der Verwendung eines Festkondensators den experimentell nicht zu unterschätzenden Vorteil der Unempfindlichkeit gegen Veränderungen der dem Kondensator *F* angeschalteten Kapazitäten, wie sie etwa durch Lageveränderungen der Zuleitungen beim Auswechseln der Flüssigkeiten leicht auftreten können.

Da das Gebiet der Schwebungstonlosigkeit infolge des „Mitziehens" der einzelnen Kreise in der Resonanznähe eine Verbreiterung über den rein akustisch bedingten Betrag hinaus erfährt, erstreckt sich die Tonlosigkeit stets über einen gewissen Bereich von Skalenteilen des Meßkondensators *M*. Um diesen zwecks Steigerung der Meßgenauigkeit möglichst zu verkleinern, wurde gegebenenfalls wie folgt verfahren. Es wurde ein weiterer elektrischer Schwingkreis III (s. Fig.) dazugeschaltet, der mit akustischer Frequenz (etwa 1000 Hertz) und hinreichend starker Energie schwingt, um (ohne besondere Verstärkung) im Lautsprecher *LS* einen Ton zu liefern, welcher über die Kopplungsspule K_3 neben dem aus IV stammenden verstärkten Schwebungston der Kreise I und II dem Lautsprecherkreis V aufgeprägt wird. *M* wird dann bei den Messungen solange variiert, bis der Schwebungston in IV dieselbe Höhe wie jener konstante vom Tongenerator III gelieferte Vergleichston erreicht hat, d. h. bis die hörbaren akustischen Schwebungsstöße zwischen diesen beiden Tönen verschwinden, ein Effekt, der genauer einstellbar ist als die Tonlosigkeit in *LS* beim Verschwinden der tonfrequenten elektrischen Schwebungen zwischen den Kreisen I und II. Durch eine Wippe *W* kann in *V* an Stelle des Lautsprechers auch ein Milliamperemeter eingeschaltet werden, dessen Zeiger den immer langsamer werdenden Schwebungsimpulsen folgt und schließlich für den Moment der Messung auf *O* stehen bleibt. Ein an sich in Kreis V einzuschaltendes quadrierendes Organ (z. B. ein Detektor bei *D'*) erübrigte sich, da die Indikatoren *LS* bzw. *G* bereits genügend verzerrten.

Es ist unbedingt nötig, daß sämtliche Sender und Verstärker mit getrennten Heiz- und Anodenbatterien arbeiten, da sonst infolge von Kopplungsschwingungen eine ganze Folge von Schwebungstongebieten auftritt. Alle notwendigen Vorsichtsmaßregeln für derartige Kompensations- und Resonanzanordnungen wurden streng beachtet: Temperaturkonstanz, Vermeidung von Verschiebungen von Apparatteilen, genügend langes Einschwingen der Sender, elektrostatische Abschirmung usw.

1) J. W. Williams und A. Weißberger, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2332, 1928.

Die Dichtemessungen erfolgten mittels Pyknometers oder mit genügender Genauigkeit auch mit einer feinen Mohrschen Wage (System Kuhlmann). Für dieselben Lösungen, für welche die DK ermittelt wurde, wurde gleichzeitig bei derselben Temperatur (25° C) mittels eines heizbaren Abbeschen Refraktometers der Brechungsexponent für die D-Linie beobachtet. Ersetzt man dann im Formelsystem der Debyeschen Dipoltheorie für binäre Flüssigkeitsgemische[1]) die DK ε durch das Quadrat des gemessenen Brechungsindex, so kann durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung der optische Anteil P_2'' der Polarisation des gelösten Stoffes in genau derselben Weise errechnet werden, wie der Wert P_2 der Gesamtpolarisation des gelösten Stoffes mit Hilfe der DK ε. P_2'' stellt dann die Molekularrefraktion dar. Zum Vergleich ist in den späteren Tabellen dem so gefundenem Werte von P_2'' derjenige Wert der Molekularrefraktion beigefügt, der sich in bekannter Weise aus den Atomrefraktionen errechnen läßt. Die Werte für P_2 und P_2'' wurden ihrerseits wiederum aus den Werten P_{12} und P_{12}'' für die entsprechenden Polarisationen der Flüssigkeitsgemische nach folgendem graphischen Verfahren ermittelt:

Die Größen P_{12} wurden aus der DK, der Dichte und der Konzentration der Lösungen nach der bekannten Formel

$$P_{1,2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{f_1 M_1 + f_2 M_2}{d} \qquad (1)$$

errechnet. Dabei bedeutet:

ε die DK, d die Dichte } der Lösungen bei 25° C

M_1 das Molekulargewicht, f_1 den Molenbruch } des Lösungsmittels

M_2 das Molekulargewicht, f_2 den Molenbruch } des gelösten Stoffes.

Unter der Annahme, daß die Fehler in der Dichte- und Konzentrationsbestimmung gegenüber denen der DK-Messung zu vernachlässigen sind, zeigt eine Abschätzung des Einflusses der Fehler in der DK-Messung folgendes:

Eine Differenziation von (1) nach ε ergibt:

$$\frac{dP_{1,2}}{d\varepsilon} = \left[\frac{f_1 M_1 + f_2 M_2}{d}\right] \frac{3}{(\varepsilon + 2)^2}. \qquad (2)$$

Der Wert des Bruches in der eckigen Klammer ist bei stark verdünnten benzolischen Lösungen ungefähr 89, $(\varepsilon + 2)^2$ ist ungefähr gleich $(\sim)$ 19. Führt man den prozentualen Fehler ein, der für $P_{1,2}$ a Proz., für ε b Proz. betragen möge so erhält man:

$$a P_{1,2} \sim \frac{3{,}89}{19} b\varepsilon, \qquad (3)$$

d. h.
$$a \sim 14 \left(\frac{\varepsilon}{P_{1,2}}\right) b. \qquad (4)$$

Nun ist aber

$$\frac{\varepsilon}{P_{1,2}} \sim \frac{2{,}3}{27} \sim \frac{1}{12} \qquad (5)$$

also
$$a \sim \frac{7}{6} b. \qquad (6)$$

Der Fehler in ε betrug bei unseren Messungen zunächst 0,6 Proz. Verbesserungen an der Versuchsanordnung drückten ihn schließlich auf 0,2 Proz. herab. Nach Gl. (6) entspricht dies einem Fehler von $a = 7$ pro Mille, bzw. $a = 2{,}3$ pro Mille in $P_{1,2}$. —

Rechnet man nunmehr aus dem prozentualen Fehler a von $P_{1,2}$ denjenigen von P_2 aus — er heiße x — so ergibt sich zunächst aus der Gleichung

$$P_2 = \frac{P_{1,2} - f_1 P_1}{f_2}, \qquad (7)$$

worin $P_1 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M_1}{d}$ die Molekularpolarisation des Solvens ist:

$$\frac{dP_2}{dP_{1,2}} = \frac{1}{f_2} \qquad (8)$$

d. h.
$$x = \left(\frac{P_{1,2}}{P_2}\right) \frac{1}{f_2} \cdot a. \qquad (9)$$

Für einen mittleren Wert von $P_2 = 108$ (die unserer Messungen liegen zwischen 49,4 und 158) und $P_{1,2} \sim 27$ ergibt sich also

$$x \sim \frac{1}{4 f_2} \cdot a \qquad (10)$$

Welche prozentualen Fehler x in P_2 sich dann für verschiedene Konzentrationen f_2 ergeben, zeigt folgende

Tabelle V.

Konzentration f_2 des gelösten Stoffes in Molprozenten	Prozentualer Fehler in P_2 wenn $P_{1,2}$ genau gemessen wird auf	
	7 pro Mille	2,3 pro Mille
0,25	70 Prozent	24 Prozent
0,5	35 „	12 „
1	18 „	6 „
2	9 „	3 „

Die vorzunehmende Extrapolation auf unendliche Verdünnungen erfordert aber nun gerade Messungen bei möglichst niedrigen Konzentrationen, auf welche allein man auch oft durch schlechte Löslichkeit der Substanzen angewiesen

1) Vgl. z. B. J. W. Williams, Physik. Zeitschr. 29, 174—181, 1928; sowie P. Debye, Polare Molekeln (Hirzel, Leipzig 1929), Kap. III, § 11.

ist. Messungen bei höheren Konzentrationen werden wiederum durch Assoziationen beeinflußt, deren Eintritt sich zuweilen schon bei $f_2 = 2$ Proz. bemerkbar machte, und sind daher für eine Extrapolation auf $f_2 = 0$ nicht ohne weiteres brauchbar. Der prozentuale Fehler schließlich im Werte μ für das elektrische Moment — er heiße y — hängt mit dem prozentualen Fehler x in P_2 so zusammen (wie eine Differenziation der späteren Gl. (15) ergibt):

$$y = \frac{x}{2} \cdot \frac{1}{1 - \left(\frac{P_2''}{P_2}\right)}. \qquad (11)$$

Es spielt also dabei das Verhältnis der Molekularrefraktion zu Molekularpolarisation des gelösten Stoffes eine große Rolle. Sind beide Größen annähernd gleich, ist das Moment also sehr klein, so geht y nach ∞; die Methode wird also bei kleinem μ sehr ungenau. Für $P_2'' \sim \frac{P_2}{2}$, was oft vorkommt, ist $y \sim x$. Ist P_2'' gegen P_2 zu vernachlässigen, so wird $y = \frac{x}{2}$.

Trägt man die nach (7) errechneten P_2-Werte als Funktion von f_2 auf und markiert überall den möglichen Fehler gemäß Gl. (10), so erhält man einen nach kleinen Konzentrationen zu immer breiter werdenden Bereich, in welchem die zur Extrapolation auf unendliche Verdünnung führende Kurve liegen darf. Diejenige Kurve innerhalb dieses Bereiches, mit welcher nun endgültig jene Extrapolation vorgenommen wurde, wurde nach folgendem graphischen Verfahren ausgewählt:

Es wurden bereits die $P_{1,2}$-Werte als Funktion der Konzentration f_2 aufgetragen und an jedem Kurvenpunkt das Fehlerintervall (in unserem Fall 0,7 bis 0,23 Proz.) markiert. Ausgehend von dem Punkte auf der Ordinatenachse, welcher dem $P_{1,2}$-Werte des reinen Lösungsmittels entspricht (bei Benzol 26,76), wurde nun innerhalb des hier schmalen Fehlerstreifens die sich den Punkten am besten anpassende Kurve gezogen. Es stellte sich heraus, daß hierfür in allen Fällen bei kleinen Konzentrationen eine Gerade genügte, nur Punkte höherer Konzentrationen (> 2 Molproz.) lagen zuweilen außerhalb, was auf beginnende Assoziation hinweist. Der Richtungsfaktor dieser Geraden, also die Größe $\left(\frac{dP_{1,2}}{df_2}\right)$ wurde nunmehr aus der Figur ermittelt. Schreibt man die Gleichung (7) (unter Berücksichtigung, daß $f_1 + f_2 = 1$ ist) in der Form:

$$P_{1,2} = (1 - f_2)\, P_1 + f_2 P_2 \qquad (12)$$

und differenziert nach f_2, so ergibt sich:

$$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = -P_1 + P_2 \qquad (13)$$

d. h.

$$P_2 = P_1 + \left(\frac{dP_{1,2}}{df_2}\right) \qquad (14)$$

P_1 ist aber der bekannte konstante Wert der Molekular-Polarisation des Lösungsmittels (für Benzol = 26,76), zu welchem man also nur den Wert jenes graphisch ermittelten Richtungsfaktors zu addieren braucht, um die gesuchte Größe P_2 zu finden.

In genau derselben Weise wurde der Wert für P_2'' aus dem f_2, $P_{1,2}$-Diagramm hergeleitet. $(P_2 - P_2'')$ ist dann die Polarisation des gelösten Stoffes infolge der Orientierung permanenter Dipole; aus dieser Differenz berechnet sich für eine Temperatur von 298° abs. das Dipolmoment μ nach der Formel:

$$\mu = 0{,}21963 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_2 - P_2'')}\ \text{e. s. E.} \qquad (15)$$

In den folgenden Tabellen sind die graphisch so ermittelten $\left(\frac{dP_{1,2}}{df_2}\right)$ — und $\left(\frac{dP''_{1,2}}{df_2}\right)$ — Werte mit angegeben. — Für das erwähnte f_2, P_2-Diagramm würde unser im f_2, $P_{1,2}$-Diagramm vorgenommener graphischer Ausgleich hinauslaufen auf die Wahl einer zur f_2-Achse parallelen Geraden innerhalb des erlaubten Ausgleichungsbereiches. Natürlich ist durch dieses Verfahren die Unsicherheit in den P_2-Werten (vgl. Tab. V) nicht beseitigt, aber es arbeitet doch wohl innerhalb des unvermeidbaren Fehlerbandes nach fehlerrechnerisch richtigen Gesichtspunkten. Vor allem ist bei einer bereits im f_2, $P_{1,2}$-Diagramm vorgenommenen Korrektur der auf der Ordinatenachse als Ausgangspunkt hinzukommende Polarisationswert des reinen Lösungsmittels eine wichtige Stütze, während ein weiterer Nachteil eines sich erst im f_2, P_2-Diagramm abspielenden Ausgleiches der wäre, daß wie Gl. (9) zeigt, der Fehler in P_2 noch von dem bei kleinen Konzentrationen sehr unsicheren Absolutwerte von P_2 abhängt.

Präparate.

Benzol, Kahlbaum zur Molekulargewichtsbestimmung, Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelkohlenstoff, Kahlbaum für analytische Zwecke wurden mit Phosphorpentoxyd getrocknet und unter Verwerfung geringer Vor- und Nachläufe destilliert.

Cyclohexan, Deutsche Hydrierwerke A. G., wurde über Natrium an gut wirkender Kolonne fraktioniert K_{760} 80 · 8°.

Brenzcatechin-diäthyläther, Hydrochinon-dimethyläther, Hydrochinon-diäthyläther, Kahlbaum, wurden zur Entfernung der Monoäther mit Claisenscher Lauge[1]) geschüttelt und wiederholt aus wässrigem Alkohol umkristallisiert.

Fp Fp. 43—44°, 57—58°, 71—72°.

Brenzcatechin-dimethyläther, Resorcin-dimethyläther, Resorcin-diäthyläther, Kahlbaum, wurden nach Behandlung mit Claisenscher Lauge[1]) einige Tage über Natriumdraht stehen gelassen und fraktioniert. *Kp Kp.* 207,5—208°$_{(760\,mm)}$, 213,2—213,6°$_{(760\,mm)}$, 233,2—233,8°$_{(756\,mm)}$. *Fp.* Brenzcatechin-dimethyläther 21°.

Hydrochinon-dibutyläther wurde bei der Präparation entsprechend der von St. Schubert[2]) für den Hydrochinon-diisobutyläther angegebenen Vorschrift in einer Ausbeute von nur 8 Proz. erhalten und deshalb wie folgt dargestellt[3]):

Zu einer Lösung von 11,7 g Kalium in 120 ccm Alkohol wurden 16 g Hydrochinon und 60 g *n*-Butyljodid gegeben und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion (5 Stunden) am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde die Hauptmenge des Alkohols unter vermindertem Druck abgetrieben und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert, wobei restlicher Alkohol, überschüssiges Butyljodid und der Äther übergingen, der beim Abkühlen mit Eis-Kochsalz-Kältemischung auskristallisierte. Er wurde in Äther aufgenommen, zur Entfernung des Monoäthers mit Claisenscher Lauge[1]) geschüttelt und die ätherische Lösung durch Erhitzen mit Tierkohle entfärbt. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieben 19 g fast weißes Produkt. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Alkohol, rein weiße Blättchen, *Fp.* 45,5—46°.

Verbrennung: 0,1014, 0,1017 g Substanz; Gef.: 0,2814, 0,2829 g CO_2; 0,0897, 0,0917 g H_2O; 75,69, 75,86 Proz. *C*; 9,89, 10,09 Proz. *H*. Ber.: 75,6 Proz. *C*; 10,0 Proz. *H*.

Aus der Claisenschen Lauge schieden sich beim Ansäuern geringe Mengen Hydrochinon-monobutyläther ab. *Fp.* nach Umkristallisation aus verd. Alkohol 64,5—65,5°.

Hydrochinon-dioctyläther[3]). Zu 7,8 g Kalium und 10 g Hydrochinon in 130 ccm Alkohol wurden 50 g *n*-Octyljodid gegeben, am Rückflußkühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gekocht und die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert. Bei der anschließenden Wasserdampfdestillation gingen der restliche Äthyl-Alkohol und ein Öl über. Der Rückstand wurde abfiltriert, in Äther aufgenommen, mit Claisenscher Lauge geschüttelt, der Äther abdestilliert und der Rückstand zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 7,2 g Hydrochinon-dioctyläther, farblose Schuppen *Fp.* 58°.

Verbrennung: 0,1829, 0,2497 Substanz; Gef.: 0,5295, 0,7234 CO_2; 0,1878, 0,2580 H_2O; 78,96, 79,01 Proz. *C*; 11,49, 11,56 Proz. *H*. Ber.: 78,97 Proz. *C*; 11,46 Proz. *H*.

Das mit Wasserdampf übergegangene Öl wurde mit Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert:

8,7 g eines Gemisches von Octylalkohol und Octyläthyläther.

1,4-Diäthyl-benzol wurde nach K. v. Auwers[1]) aus 1-Acetyl-4-Äthylbenzol durch Reduktion nach Clemmensen, die durch anschliessende Behandlung mit Natrium nach Klages[2]) vervollständigt wurde, dargestellt, mit 5 prozentiger Permanganatlösung 2 Stunden geschüttelt und rektifiziert. *Kp.*$_{(760\,mm)}$ 184—185°. Der Versuch zur Darstellung aus Benzol und Chlorkohlensäureäthylester nach Fr. Kunckell und G. Ule[3]) lieferte nicht das gewünschte Produkt.

p-Xylylen-dichlorid wurde aus durch wiederholtes Ausfrieren gereinigtem *p*-Xylol vom *F. P.* 14,5° nach A. Colson und H. Gautier[4]) dargestellt und aus Alkohol umkristallisiert *Fp.* 100°.

Ergebnisse der Dipolmessungen.

Es bedeutet in den folgenden Tabellen:

f_2 den Molenbruch des gelösten Stoffes (in Prozenten)

d die Dichte der Lösungen, ε die *D. K.* der Lösungen } bei 25° C

n^2 das Quadrat des Brechungsindex der Lösungen bei 25° C

$P_{1,2}$ die gesamte Molekularpolarisation der Flüssigkeitsgemische in ccm.

$P''_{1,2}$ den optischen Anteil der Gesamtpolarisation (ermittelt durch Ersetzen von ε durch n^2)

P_2 Gesamte Molekularpolarisation des gelösten Stoffes in ccm

P''_2 Optischer Anteil der Gesamtpolarisation des gelösten Stoffes in ccm.

1) Houben-Weyl, 1. Aufl., Bd. 3, S. 112.
2) Wiener Monatshefte **3**, 680, 1882.
3) Präpariert von Herrn stud. chem. Herbert Göthel.

1) Liebigs Ann. **419**, 115, 1919.
2) Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1633, 1903.
3) Journ. prakt. Chem. **87**, 230, 1913.
4) Ann. de Chimie [6], **11**, 22, 1887.

Hydrochinon-diäthyläther in Benzol.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,8731	2,282	2,2431	26,76	26,19
0,4622	0,8742	2,288	2,2443	27,16	26,31
0,8520	0,8751	2,324	2,2452	27,50	26,41
1,776	0,8773	2,360	2,2455	28,31	26,62

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 88{,}0$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 24{,}7$ $\quad P_2 = 115$, $P''_2 = 50{,}9$

$\mu = 1{,}7_6 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 47,948)

Hydrochinon-diäthyläther in Tetrachlorkohlenstoff.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	1,5835	2,230	2,1235	28,25	26,47
0,5224	1,5780	2,242	2,1240	28,67	26,58
1,009	1,5731	2,272	2,1261	29,08	26,70
1,932	1,5638	2,303	2,1276	29,85	29,92

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 81{,}7$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 22{,}3$ $\quad P_2 = 110$, $P''_2 = 48{,}8$

$\mu = 1{,}7_2 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 47,928)

Hydrochinon-diäthyläther in Cyclohexan.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,7736	2,028	2,0264	27,74	27,71
0,5667	0,7747	2,042	2,0272	28,14	27,84
1,131	0,7759	2,065	2,0286	28,71	27,98
2,088	0,7778	2,105	2,0306	29,70	28,21

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 87{,}0$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 24{,}0$ $\quad P_2 = 115$, $P''_2 = 51{,}7$

$\mu = 1{,}7_4 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 47,948)

Hydrochinon-diäthyläther in Schwefelkohlenstoff.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	1,2564	2,645	1,6230	21,42	21,34
0,5062	1,2522	2,685	1,6229	21,97	21,53
0,8414	1,2494	2,698	1,6194	22,21	21,57
1,209	1,2464	2,718	1,6178	22,53	21,67
1,663	1,2427	2,718	1,6172	22,72	21,83

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 91{,}5$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 28{,}8$ $\quad P_2 = 113$, $P''_2 = 50{,}2$

$\mu = 1{,}7_4 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 47,948)

Hydrochinon-dimethyläther in Benzol.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,8731	2,282	2,2431	26,76	26,19
0,4746	0,8742	2,302	2,2431	27,11	26,25
0,8950	0,8753	2,323	2,2437	27,48	26,31
1,3320	0,8764	2,341	2,2441	27,79	26,38
2,1311	0,8785	2,375	2,2452	28,38	26,49

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 79{,}7$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 12{,}3$ $\quad P_2 = 106$, $P''_2 = 38{,}5$

$\mu = 1{,}8_1 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 38,712)

Hydrochinon-dibutyläther in Benzol.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,8731	2,282	2,2431	26,76	26,19
0,7548	0,8753	2,316	2,2422	27,57	26,47
0,9783	0,8762	2,324	2,2419	27,76	26,55

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 106$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 38{,}7$ $\quad P_2 = 133$, $P''_2 = 64{,}9$

$\mu = 1{,}7_9 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 66,420)

Hydrochinon-dioctyläther in Benzol.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,8731	2,282	2,2431	26,76	26,19
0,7253	0,8747	2,306	2,2416	27,71	26,74
1,311	0,8760	2,325	2,2401	28,47	27,18

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 131$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 76{,}1$ $\quad P_2 = 158$, $P''_2 = 102$

$\mu = 1{,}6_2 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 103,364)

Diäthylbenzol in Benzol.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,8731	2,282	2,2431	26,76	26,19
1,108	0,8730	2,282	2,2427	26,98	26,39
1,739	0,8728	2,283	2,2425	27,12	26,52
3,238	0,8725	2,284	2,2419	27,53	26,89

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 22{,}7$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 21{,}0$ $\quad P_2 = 49{,}4$, $P''_2 = 48{,}2$

$\mu = 0{,}2_4 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 47,062)

p-Xylylendichlorid in Benzol.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,8731	2,282	2,2431	26,76	26,19
0,7635	0,8775	2,338	2,2464	27,69	26,35
1,358	0,8816	2,382	2,2479	28,40	26,45

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 120$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 17{,}3$ $\quad P_2 = 147$, $P''_2 = 43{,}5$

$\mu = 2{,}2_3 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 45,160)

Resorcin-dimethyläther in Benzol.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,8731	2,282	2,2431	26,76	26,19
0,7423	0,8754	2,305	2,2449	27,18	26,30
1,321	0,8771	2,335	2,2455	27,69	26,37
1,940	0,8790	2,352	2,2464	28,00	26,45

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 64{,}3$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 12{,}7$ $\quad P_2 = 91{,}1$, $P''_2 = 38{,}9$

$\mu = 1{,}5_8 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 38,712)

Brenzcatechindin-methyläther in Benzol.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,8731	2,282	2,2431	26,76	26,19
0,7282	0,8756	2,308	2,2452	27,21	26,29
1,398	0,8779	2,317	2,2457	27,41	26,37
1,835	0,8794	2,328	2,2467	27,61	26,42

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 47{,}0$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 12{,}0$ $\quad P_2 = 73{,}8$, $P''_2 = 38{,}2$

$\mu = 1{,}3_1 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 38,712)

Resorcin-diäthyläther in Benzol.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,8731	2,282	2,2431	26,76	26,19
0,8493	0,8757	2,324	2,2440	27,55	26,37
1,165	0,8767	2,335	2,2443	27,78	26,44
1,637	0,8781	2,344	2,2449	28,00	26,55

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 79{,}8$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 20{,}4$ $\quad P_2 = 107$, $P''_2 = 46{,}6$

$\mu = 1{,}7_0 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 47,948)

Brenzcatechin-diäthyläther in Benzol.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,8731	2,282	2,2431	26,76	26,19
0,8288	0,8757	2,304	2,2449	27,29	26,41
1,354	0,8770	2,322	2,2460	27,64	26,51
1,621	0,8779	2,324	2,2464	27,72	26,57

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 62{,}0$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 23{,}7$ $\quad P_2 = 88{,}8$, $P''_2 = 49{,}9$

$\mu = 1{,}3_7 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 47,948)

Die Verfasser danken Herrn Dr. Sack, Leipzig für die freundliche Durchsicht des Manuskriptes.

(Eingegangen 25. September 1929.)

Vergleich von Selen- und Photozellen.

Von Fritz Schröter und Waldemar Ilberg.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Telefunken-Gesellschaft für drahtlose Telegraphie m. b. H., Berlin.)

Die Bedeutung der lichtelektrischen Zellen für Meßtechnik und Nachrichtenwesen ist durch die neuere Entwicklung der optisch-elektrischen Übertragungen (lichtelektrische Frequenzgeber, lichtelektrische Indikatoren für Bildtelegraphie, Fernsehen, Tonfilm, Farbanalyse usw.) schnell gewachsen. Die folgenden Ausführungen, die eine bei der Verstärkung schwacher lichtelektrischer Ströme zu überlegende Frage betreffen, dürften daher von allgemeinerem Interesse sein.

Bei der Wahl lichtelektrischer Zellen steht neben der Frage der Trägheit diejenige der Empfindlichkeit im Vordergrunde. Vielfach wird angenommen, die Selenzelle kompensiere bei der Übertragung höherer Frequenzen, wie sie bei Bildtelegraphie, Fernsehen und Tonfilm auftreten, die dem Selen eigentümliche Trägheit durch ihre größere Empfindlichkeit im Vergleich zur Photozelle. Auch ist im Zusammenhang damit die Ansicht verbreitet, die Selenzelle bedürfe geringerer Verstärkung. Die folgende Untersuchung bezweckt, diese Frage zu klären.

Es wird von der normalen Schaltung (Fig. 1) ausgegangen, in der die Zelle 1 mit einer Gleichstromquelle 2 von der Spannung E und einem Widerstande 3 vom Betrage R_a in Reihe liegt. An den Klemmen von 3 wird die Steuerspannung für das Gitter der ersten Verstärkerröhre 4 unmittelbar oder über einen Kondensator abgenommen. Im letzteren Falle wirkt auf das Gitter nur die Änderung des Spannungsabfalles an 3

ein, die durch Änderung der Beleuchtung der Zelle 1 verursacht ist. Für die folgende Betrachtung spielt jedoch der Unterschied der Schaltung mit oder ohne Kondensator keine Rolle.

Der Widerstand 3 kann ein rein Ohmscher Widerstand sein. Bei höheren Frequenzen der Beleuchtungsänderung sind jedoch die Kapazitäten der Zelle 1, der Strecke Gitter-Kathode

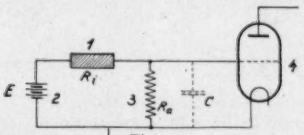


Fig. 1.

der Röhre 4 und der Schaltungsteile, zusammengefaßt als „schädliche Kapazität", zu berücksichtigen. Die schädliche Kapazität kann gedanklich durch den punktiert gezeichneten Kondensator C ersetzt werden. Der Widerstand ist dann komplex. Die nächstfolgenden Betrachtungen sind hiervon unabhängig; wir nennen den resultierenden Scheinwiderstand, auf den die Zelle arbeitet, allgemein R_a. Der innere Widerstand der Zelle, deren Isolationswiderstand als unendlich angenommen wird, ist ein reiner Leitwiderstand R_i. Der innere Widerstand der Spannungsquelle darf vernachlässigt werden.

Für den optisch-elektrischen Wirkungsgrad der Anordnung ist oftmals die bei einer gegebenen kleinen Beleuchtungsänderung dL der lichtempfindlichen Zelle auftretende Änderung dE_g der Gitterspannung der ersten Verstärkerröhre maßgebend; dementsprechend sei als „Steuerempfindlichkeit" definiert

$$\sigma = \frac{dE_g}{dL}. \tag{1}$$

Für die Rechnung muß zwischen zwei Typen von lichtempfindlichen Zellen unterschieden werden, und zwar:

1. Zellen vom Typ der Selen-Zelle. Bei diesen ist der innere Widerstand nur von der Beleuchtung L, nicht aber von der anliegenden Spannung abhängig:

$$R_i = f(L). \tag{2}$$

2. Zellen vom Typ der Photozelle. Hier kann der innere Widerstand stets als umgekehrt proportional zur Beleuchtung angenommen werden, außerdem hängt er aber bei gasgefüllten Zellen infolge der Mitwirkung der Ionisation noch in starkem Maße von der anliegenden Spannung v — der Saugspannung — ab. Es kann dann gesetzt werden:

$$R_i = \frac{1}{L}\varphi(v). \tag{3}$$

Allgemein gilt nun in beiden Fällen

$$E_g = \frac{E R_a}{R_a + R_i}, \tag{4}$$

also

$$\sigma = \frac{dE_g}{dL} = \frac{dE_g}{dR_i}\cdot\frac{dR_i}{dL} = -\frac{E R_a}{(R_a+R_i)^2}\cdot\frac{dR_i}{dL}. \tag{5}$$

Im Falle der Selenzelle wird

$$\frac{dR_i}{dL} = f'(L)$$

und demnach

$$\sigma_S = -\frac{E R_a}{[R_a + f(L)]^2} f'(L). \tag{6}$$

σ_S ist also natürlich noch von der Wahl des Kopplungswiderstandes R_a abhängig. Das Maximum wird durch die Bedingung $\frac{d\sigma_S}{dR_a} = 0$ gefunden, aus der sich nach kurzer Rechnung die Anpassungsbedingung ergibt

$$R_a = R_i = f(L). \tag{7}$$

Wird diese in (6) eingeführt, so erhält man

$$\sigma_{S_{max}} = -\frac{E f'(L)}{4 f(L)}. \tag{8}$$

Für die Selenzelle gilt nun mit guter Annäherung (nach Chr. Ries, „Die elektrischen Eigenschaften und die Bedeutung des Selens", 2. Aufl. 1913, S. 71) die von Rosse, Adams und Berndt gefundene Beziehung, daß der Zellenwiderstand der Quadratwurzel aus der Lichtintensität verkehrt proportional ist. Man kann daher setzen

$$R_i = f(L) = \frac{k}{\sqrt{L}}, \tag{9}$$

wobei k eine der einzelnen Zelle eigentümliche Konstante ist. Unter Zugrundelegung dieser Beziehung ergibt sich dann

$$\frac{f'(L)}{f(L)} = -\frac{1}{2L} \tag{10}$$

und

$$\sigma_{S_{max}} = \frac{E}{8L}. \tag{11}$$

Man erhält so das zunächst überraschende Resultat, daß die maximal erreichbare Steuerempfindlichkeit einer Selenzelle von der Konstante k, die ein Maß für die absolute Stromausbeute bei gegebener Beleuchtung darstellt, ganz unabhängig ist; eine in jenem Sinne „schlechte" Selenzelle erzeugt also dieselbe Steuerwechselspannung wie eine „gute". Indessen muß stets die Bedingung $R_a = R_i$ eingehalten, d. h. im Falle einer minderwertigen Zelle (mit größerem k

R_a entsprechend höher gewählt werden. Wenn es sich um die Registrierung von schnell wechselnden Lichtänderungen handelt, ist für solche Anpassung jedoch eine Grenze gezogen, durch die nicht weiter herabsetzbare Parallelkapazität sowohl der Zelle selbst, als auch der Schaltung und der Strecke Gitter-Kathode, deren gesamter C-Betrag stets einen frequenzabhängigen Anteil von R_a bildet. Bei der Selenzelle ist dieser Umstand indes nicht so bedeutungsvoll wie in dem anschließend zu besprechenden Falle der Photozelle, da die natürliche Trägheit der Selenzelle, die ihren Sitz in dem optisch-elektrischen Umsatze selbst hat, eine Verwendung derselben bei hohen Frequenzen (etwa von einigen Tausend Hertz an) von selbst ausschließt.

Im folgenden soll nun die Berechnung der maximal erreichbaren Steuerempfindlichkeit auch für den Fall der Photozelle durchgeführt werden.

Zunächst gilt wieder Glg. (5)

$$\sigma = -\frac{E R_a}{(R_a + R_i)^2} \cdot \frac{dR_i}{dL},$$

wobei jetzt zu setzen ist

$$R_i = \frac{1}{L} \varphi(v). \tag{3}$$

Weiter ist

$$\frac{dR_i}{dL} = \frac{\partial R_i}{\partial L} + \frac{\partial R_i}{\partial v} \cdot \frac{dv}{dL} = -\frac{1}{L^2} \varphi(v) + \frac{1}{L} \varphi'(v) \frac{dv}{dL}. \tag{12}$$

Berücksichtigt man, daß $dv = -dEg$, also $\frac{dv}{dL} = -\sigma$ ist, so erhält man aus (5) und (12)

$$\sigma_P = \frac{E R_a R_i}{L (R_a + R_i)^2 - E R_a \varphi'(v)}. \tag{13}$$

Nunmehr ist es notwendig, eine spezielle Annahme über die Funktion $\varphi(v)$, also über die Strom-Spannungs-Charakteristik der Photozelle bei konstanter Beleuchtung, einzuführen. Aus der Betrachtung mehrerer solcher experimentell bestimmter Charakteristiken ergab sich rein empirisch die Möglichkeit folgender Darstellung

$$i = \frac{a v}{G - v} L. \tag{14}$$

Hierbei sind a und G der Photozelle eigentümliche Konstanten; G ist eine Größe, die fast genau die Spannung des Einsetzens der Glimmentladung angibt ($G > E$).

Fig. 2 zeigt eine gemessene Photozellen-Charakteristik, ebenso die durch die Ersatzfunktion (14) dargestellte Kurve, die, wie man sieht, die Verhältnisse recht gut wiedergibt.

Wenn man jetzt diese Ersatzfunktion annimmt, so erhält man zunächst

$$R_i = \frac{v}{i} = \frac{G - v}{a L} \tag{15}$$

$$\varphi(v) = \frac{G - v}{a}$$

$$\varphi'(v) = -\frac{1}{a}$$

und weiterhin

$$\sigma_P = \frac{E R_a a (G - v)}{(R_a a L + G - v)^2 + E R_a a L}. \tag{16}$$

Jetzt muß noch der Zusammenhang zwischen v

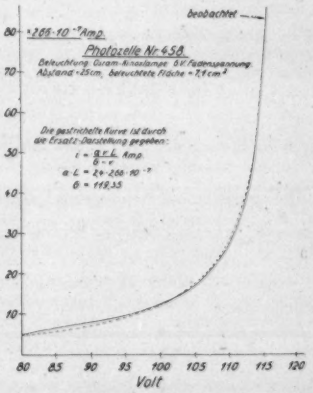


Fig. 2.

und L gefunden werden; offenbar wird sich nach Wahl von E, L und R_a ein bestimmtes v einstellen.

Hierzu dient uns die Glg.

$$v = \frac{E R_i}{R_a + R_i}, \tag{17}$$

die eine Folge des Ohmschen Gesetzes im Photozellenkreis ist. Da $R_i = \frac{G - v}{a L}$, findet man

$$v = \frac{1}{2} (R_a a L + G + E - \sqrt{(R_a a L + G + E)^2 - 4 E G}). \tag{18}$$

Die zweite Wurzel der quadratischen Gleichung für v hat keine physikalische Bedeutung wegen $G > E$. Vorstehender Ausdruck für v wäre in (16) einzusetzen und zu untersuchen, für welches R_a der Quotient σ_P ein Maximum wird. Um diese sehr umständliche Rechnung etwas abzukürzen, werde vorher folgende Überlegung angestellt. Wie man aus (16) sieht, ist σ_P auch von

E abhängig. Eine kleine Rechnung ergibt, was übrigens physikalisch ohne weiteres einleuchtet, daß σ_P mit steigendem E wächst. Man wird also vorteilhaft E so groß wie möglich wählen, worin man jedoch durch das Einsetzen der Glimmentladung in der Photozelle begrenzt ist. Das Glimmen tritt ein bei $E = G$, und diese Beziehung sei, da man bei geeigneter Ausbildung der Zellenelektroden an G sehr nahe herangehen kann, ohne das Durchschlagen befürchten zu müssen, für das folgende als angenähert erfüllte Betriebsbedingung angenommen.

Es ergibt sich dann aus (18)

$$G - v = -\frac{1}{2}\alpha + \frac{1}{2}\sqrt{\alpha^2 + 4E\alpha}, \quad (18a)$$

wobei zur Abkürzung $\alpha = R_a aL$ gesetzt wurde.

Somit folgt weiterhin aus (16)

$$\sigma_P = \frac{E(-\alpha + \sqrt{\alpha^2 + 4E\alpha})}{L \cdot (4E + \alpha + \sqrt{\alpha^2 + 4E\alpha})} \cdot \quad (16a)$$

Um nun zu finden, wie groß α gewählt werden muß, um das maximal mögliche σ_P zu erhalten, wird $\frac{d\sigma_P}{d\alpha}$ gebildet und dieses gleich Null gesetzt. Die etwas langwierige Rechnung sei hier nicht im einzelnen wiedergegeben; als Resultat ergibt sich

$$\alpha_{max} = 2E(\sqrt{2} - 1) = 0{,}8284\,E. \quad (17)$$

Für σ folgt dann

$$\sigma_{P_{max}} = \frac{E}{L}(3 - 2\sqrt{2}) = \frac{E}{L} \cdot 0{,}172\,. \quad (18)$$

Vergleicht man dieses Resultat mit dem für die Selenzelle gefundenen (11)

$$\sigma_{S_{max}} = \frac{E}{L} \cdot 0{,}125\,,$$

so erkennt man, daß die maximal erreichbare Steuerempfindlichkeit in dem eingangs definierten Sinne bei einer Photozelle derjenigen einer Selenzelle gleichkommt, ja sie sogar noch etwas übertrifft. Auch hier zeigt sich, das σ nicht von der Empfindlichkeitskonstante a der Zelle abhängt.

Um einen Begriff von der Größe des hierbei zu verwendenden äußeren Widerstandes R_a zu bekommen, werde das Beispiel der für die Messung der Kurve, Abb. 2, benutzten Photozelle herangezogen. Dort ist $G \sim 120$ Volt; also $\alpha_{max} \sim 100$. Zur konstanten Beleuchtung diene eine 50 kerzige Glühlampe im Abstand von etwa 25 cm von der Photozelle; entsprechend berechnet sich aL zu etwa 6.10^{-7}. So findet man

$$R_a = \frac{\alpha}{aL} = 170\,M\Omega\,.$$

In der Praxis wird sich ein derartig hohes R_a nur im Falle langsamer (quasistatischer) Lichtänderungen verwirklichen lassen, z. B. bei photometrischen Messungen von veränderlichen Sternhelligkeiten unter Benutzung eines Gleichstromverstärkers. Schätzt man die Mindestgröße der unvermeidlichen schädlichen Kapazität im Photozellenkreise auf etwa 30 cm, so entspricht diese schon bei einer Belichtungsfrequenz von 50 pro sec einem Scheinwiderstand von 100 $M\Omega$, der dem wirklich vorhandenen R_a parallel geschaltet zu denken ist.

Ergebnis:

Es wird angenommen, daß eine lichtempfindliche Zelle (Selen- oder Photozelle) in der gebräuchlichen Schaltung (Widerstandskopplung) an einen Verstärker angeschlossen ist. Die Zelle wird durch einen gewissen mittleren Lichtstrom L beleuchtet, um dessen Wert differentielle Schwankungen dL auftreten. Gefragt wird nach der maximal erreichbaren, am Kopplungswiderstand R_a auftretenden Eingangsspannung des Verstärkers.

Für die Selenzelle ergibt sich ein Optimum, wenn $R_a = R_i$, also gleich dem Widerstand der Selenzelle bei der Beleuchtung L gemacht wird. Es ist dann bei Annahme einer bestimmten Beziehung zwischen Beleuchtung und innerem Widerstand

$$\frac{dE_g}{dL} = \frac{E}{L} \cdot 0{,}125$$

(dE_g Gitterspannungsänderung, E Spannung der Batterie im Zellenkreise).

Eine entsprechende Rechnung für die Photozelle ergibt nach Einführung einer erfahrungsgemäß gut bestätigten Ersatzfunktion für die Abhängigkeit des Zellenwiderstandes von der Beleuchtung und der Zellenspannung

$$\frac{dE_g}{dL} = \frac{E}{L} \cdot 0{,}172,$$

falls die optimale Anpassung des Kopplungswiderstandes durchführbar ist.

Bei raschen Beleuchtungsänderungen macht sich die unvermeidliche „schädliche Kapazität" störend bemerkbar, die besonders bei der Photozelle infolge ihres großen Innenwiderstandes die Anpassung verschlechtert. Doch tritt dann auch bei der Selenzelle infolge ihrer natürlichen Trägheit eine Abnahme der Steuerspannung ein, deren Größe von dem Material und der Konstruktion der Zelle abhängig ist. In solchen Falle kann nur experimentell untersucht werden, ob für den vorliegenden Zweck die Selenzelle oder die Photozelle eine größere Wechselspannung am Eingang des Verstärkers ergibt.

(Eingegangen 9. Oktober 1929.)

Die Bestimmung von c_p/c_v.

Von R. Rinkel.

In Nr. 2, 1929, dieser Zeitschrift hat Herr Rüchardt einen einfachen Apparat angegeben, mittels dessen man aus den Schwingungen einer im unten geschlossenen Rohr fallenden Kugel $k = c_p/c_v$ bestimmen kann. Derselbe Apparat läßt sich zu der gleichen Bestimmung in noch einfacherer Weise verwenden, wobei man in der Regel eine größere Genauigkeit erzielen kann. Man braucht nur den tiefsten von der Kugel erreichten Punkt mittels eines Diopters zu ermitteln, was sich nach einigen Vorversuchen ganz genau erreichen läßt. Die Fallarbeit der Kugel und der nachdringenden Luft wird, von der Kugelreibung an der Wand abgesehen, in adiabatische Kompressionsarbeit umgesetzt.

Es sei mg Gewicht der Kugel, b Barometerdruck, q Rohrquerschnitt, v_1 Anfangsvolumen, x die gemessene Fallhöhe, also qx das Fallvolumen. Dann lautet die Arbeitsgleichung

$$(mg + bq)\,x = \frac{bv_1}{k-1}\left[\left(\frac{v_1}{v_1 - qx}\right)^{k-1} - 1\right].$$

Indem man setzt $v_1 = ql_1$ ergibt sich mittels Reihenentwicklung der Wert in der Klammer zu

$$(k-1)\cdot\frac{x}{l_1} + \frac{k(k-1)}{2}\frac{x^2}{l_1^2} + \cdots\cdots$$

Bei der Kleinheit von $\frac{x}{l_1}$ kann man mit dem quadratischen Gliede abbrechen und es wird

$$(mg + bq)\,x = b\cdot\frac{v_1\cdot x}{l_1}\left(1 + \frac{kx}{2l_1}\right)$$

$$mg = \frac{bqxk}{2l_1} \quad \text{und mit } l_1 = \frac{v_1}{q}$$

$$k = \frac{mg}{b}\cdot\frac{v_1}{q^2}\cdot\frac{2}{x}.$$

Die ganze Messung erstreckt sich also nur auf die Bestimmung von x. Die Zeit des einmaligen Falles ist so kurz, daß man in noch höherem Grade als bei der Schwingungsmethode auf wirklich adiabatische Kompression rechnen kann. Die einzige Fehlerquelle bildet die Reibung der Kugel an der Wandung; bei dem verwendeten Apparat[1]) wurde sie aus dem ja bekannten Wert von k zu etwa 3 Proz. des Kugelgewichtes bestimmt.

1) Anmerkung: Apparat von Leybold, Köln.

Köln, Physik. Inst. d. Universität, 27. 9. 29.

(Eingegangen 30. September 1929.)

Mischkörpertheorie als Wahrscheinlichkeitsproblem.

Von Karl Lichtenecker.

Daß eine Theorie des Mischkörpers, die über die Aufstellung phänomenologisch beschreibender Gleichungen hinausgeht, auf Probleme der Statistik bzw. der Wahrscheinlichkeit zurückgehen muß, habe ich m. W. zuerst hervorgehoben[1]). Bei der Einführung von statistischen bzw. Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen sind von vornherein zwei Sachlagen als wesentlich voneinander verschieden auseinander zu halten. 1. Beruht der durch die Mischkörpertheorie zu beschreibende Vorgang (z. B. elektrische oder thermische Leitung) in seiner Gesamtheit allein auf den Einzelwahrscheinlichkeiten der Elementarprozesse (z. B. Einzelakte der Elektronenleitung), wie wir es bei vollständig molekular durchmischten Körpern, insbesondere also bei Flüssigkeiten zu erwarten haben, so folgt unmittelbar das logarithmische Mischungsgesetz

$$x = x_1^{\vartheta_1} x_2^{\vartheta_2}.$$

Dabei gibt nämlich z. B. die spezifische Leitfähigkeit der beiden Bestandteile x_1 bzw. x_2 ein auf die Raumeinheit bezogenes Maß für die individuelle Wahrscheinlichkeit des elementaren Leitungsvorganges in einem der beiden reinen Bestandteile und die gesamte Wahrscheinlichkeit wird als Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten im wesentlichen nur noch abhängen von der relativen Häufigkeit der für den elementaren Vorgang zur Verfügung stehenden Molekel beider Arten in der Raumeinheit, also von den Größen ϑ_1 und ϑ_2.

2. Grundsätzlich anders dagegen liegt das Problem bei künstlichen oder natürlichen Aggregaten, deren Bestandteile von wesentlich höherer Größenordnung sind als die Größe der Moleküle. Hier kommt es, wie der Verfasser an anderer Stelle[2]) ausführlich behandelt hat, außer auf die relative Häufigkeit bzw. außer auf die Volumanteile der Bestandteile noch auf eine ganze Reihe anderer Faktoren an, nämlich auf die Gestalt der das Aggregat bildenden Teilchen, auf deren Einstellung im Raum, sowie schließlich auf die Anordnung im Raumgitter. Alle diese voneinander unabhängigen Faktoren ergeben zusammen, inwiefern das Aggregat sich einem der beiden Grenzfälle der Hintereinander- oder Nebeneinanderschaltung nähert bzw. von den beiden Grenzfällen entfernt. Es war Wiener, der zum ersten Male alle diese Umstände, Gestalt, Orientierung und räumliche Anordnung der Partikel

1) Physik. Zeitschr. **28**, 417, 1927.
2) Physik. Zeitschr. **25**, 172 ff., 1924.

in ihrer Wirkung auf das Maß der Hintereinander- bzw. Parallelschaltung darzustellen versucht hat durch eine einzige Variable, die dort als „Formzahl" oder „Durchlaß" auftritt[1]). Diese Größen werden dort allerdings nicht auf Grund von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen eingeführt, sondern in Form einer versuchsweise angesetzten Erweiterung der Regel von Lorenz-Lorentz bzw. von Clausius-Mosotti.

Untersuchungen, bei welchen das vom Verfasser eingeführte strenge Verfahren der Einschließung innerhalb gewisser enger Schrankenwerte angewendet wurde, haben allerdings gezeigt, daß, von extremen Fällen abgesehen, Gestalt, Orientierung und Gitteranordnung der konstituierenden Teilchen auf den Wert der Eigenschaft des Mischkörpers einen verhältnismäßig geringen und innerhalb der erwähnten Schranken liegenden angebbaren Einfluß haben[2]). Weiter, daß diese Einflüsse sich bei regelloser Verteilung, z. B. bezüglich der Orientierung im Raum bei ellipsoidischen Einlagerungsteilchen in sehr weitgehendem Maße aus dem Ergebnis herausheben. Diese Umstände bringen es mit sich, daß die auf Grund molekularer Verteilung sich ergebende logarithmische Mischungsgleichung innerhalb sehr weiter Grenzen auch anwendbar bleibt auf künstliche und natürliche Konglomerate, deren Bestandteile im Verhältnis zu den Atomdimensionen sehr groß sind. Neben dieser Klasse von Mischkörpern, zu welchen nach den klassischen Versuchen von Matthiessen und nach neueren Messungen von Esmarch[3]) unter anderem die sogenannten mischkristallfreien oder heterogenen Metallegierungen gehören, gibt es aber ohne Zweifel zahlreiche Mischkörpertypen, welche von dem Typus der wahllosen und gleichberechtigten Vermengung nach einer bestimmten Richtung hin sehr weit entfernt sind und auf welche daher die logarithmische Mischungsgleichung nicht angewendet werden kann. Es sind dies beispielsweise vor allem solche Mischkörper, welche einem der beiden Grenzfälle der Hintereinander- bzw. der Nebeneinanderschaltung ihrer Bestandteile nahekommen, also geschichtete, strahlige, dendrilische u. dgl. Strukturen.

Um für diese Fälle zu einem Ansatz zu gelangen, der von der technischen Physik zur Darstellung ihrer Meßergebnisse dringend gebraucht wird[4]), ist von der elementaren Wahrscheinlichkeit der gegenseitigen Anordnung zweier benachbarter Konglomeratpartikel auszugehen. Wenn man zunächst für einen ersten Ansatz von den möglichen Zwischenlagen absieht, bzw. diese komponental zerlegt denkt, so ergeben sich hierfür die beiden Fundamentalfälle der Serien- bzw. Parallelschaltung zweier benachbarter heterogener Bestandteile. Diese beiden Fälle würden für sich allein, d. h. wenn sie für den ganzen Mischkörper zuträfen, zu zwei Werten für die Mischkörpereigenschaft führen, die auf die Raumeinheit bezogen, gegeben sind durch

$$x_0 = \vartheta_1 x_1 + \vartheta_2 x_2 \quad \text{und} \quad x_u = \frac{1}{\frac{\vartheta_1}{x_1} + \frac{\vartheta_2}{x_2}}.$$

Jeder dieser beiden Werte x_0 und x_u der spezifischen Leitfähigkeit eines Partikelpaares ist somit ein Maß für die elementare Wahrscheinlichkeit der den Eigenschaftswert bestimmenden Vorgänge. Der zugehörige Eigenschaftswert des Mischkörpers ergibt sich proportional der zusammengesetzten Wahrscheinlichkeit der Einzelfälle. Je näher die Gesamtanordnung dem Grenzfall der Hintereinanderschaltung kommt, desto zahlreichere, im übrigen willkürlich herausgegriffene Paare werden sich im Falle der Hintereinanderschaltung befinden.

Nennt man u die relative Häufigkeit dieses Falles, somit $1 - u$ die relative Häufigkeit des entgegengesetzten Falles, im Sinne der Festsetzungen des Vorausgehenden, so ergibt sich für den Wert der Mischkörpereigenschaft analog der statistischen Ableitung des logarithmischen Mischungsgesetzes:

$$x = \frac{(\vartheta_1 x_1 + \vartheta_2 x_2)^u}{\left(\frac{\vartheta_1}{x_1} + \frac{\vartheta_2}{x_2}\right)^{1-u}}.$$

Dieser Wert geht zunächst, wie es sein muß, für $u = 1$, somit $1 - u = 0$ über in

$$x = \vartheta_1 x_1 + \vartheta_2 x_2.$$

Dagegen ist für $u = 0$, somit $1 - u = 1$

$$x = \frac{1}{\vartheta_1/x_1 + \vartheta_2/x_2}.$$

Dies sind die beiden Grenzfälle, die der Hintereinander- und der Nebeneinanderschaltung entsprechen.

Setzt man weiter $u = 1/2$, so erhält man, wenn man dem x seinen u-Wert als Index beifügt,

$$x_{1/2} = \sqrt{x_1 x_2 \frac{(\vartheta_1 x_1 + \vartheta_2 x_2)}{(\vartheta_1 x_2 + \vartheta_2 x_1)}}.$$

Zu diesem Wert sind zwei Bemerkungen zu machen.

1) O. Wiener, Abh. der Leipz. Akad. **32**, 509, 1912.
2) Physik. Zeitschr. **25**, 193—204, 1924.
3) A. Matthiessen, Pogg. Ann. **122**, 19, 1864; W. Esmarch, Jahrb. d. Rad. **19**, 141, 1922 und Physik. Zeitschr. **25**, 484, 1924.
4) Vgl. z. B. W. Doehke, Berlin, Ferromagnetische Mischkörper. Vortr. am V. D. Phys.-Tag, Prag, 1929.

a) Einmal sieht man ohne weiteres, daß für Aggregate von diesem Typus $u = 1/2$, der somit in der Mitte zwischen den beiden Grenztypen der Serien- und der Parallelschaltung liegt, die Mischkörpereigenschaft x dargestellt ist durch einen Ausdruck, welcher bei Einführung der reziproken Körpereigenschaft $y = 1/x$ invariant bleibt — und zwar für alle Werte ϑ des gesamten Intervalls von 0 bis 1 —, ebenso wie dies der Fall ist bei dem aus den molekularen Elementarwahrscheinlichkeiten sich ergebenden logarithmischen Mischungsgesetz.

b) Für Mischkörper mit gleichem Anteil der Bestandteile

$$\vartheta_1 = \vartheta_2 = \frac{1}{2} \quad \text{wird} \quad x = \sqrt{x_1 x_2}$$

in vollständiger Deckung mit dem Wert, der sich aus dem logarithmischen Mischungsgesetz

$$x = x_1^{\vartheta_1} \cdot x_2^{\vartheta_2}$$

für diesen Fall ergibt.

In der ganzen Umgebung der Werte $u = 1/2$ und $\vartheta = 1/2$ liefert die Mischungsgleichung für nicht gleichberechtigte Aggregate

$$x = (\vartheta_1 x + \vartheta_2 x_2)^u \cdot \left(\frac{\vartheta_1}{x_1} + \frac{\vartheta_2}{x_2}\right)^{u-1}$$

mit großer Annäherung dieselben Werte, wie sie das logarithmische Mischungsgesetz für regellose gleichberechtigte Aggregate ergibt.

Von einer theoretisch begründeten Mischungsgleichung muß, wie O. Wiener zum erstenmal hervorgehoben hat, gefordert werden, daß sie ohne Rücksicht auf die Werte für Durchlaß und Raumverhältnis der Bestandteile der von dem Genannten aufgestellten Proportionalitätsforderung genügt, das heißt, daß sie für die Körpereigenschaft x den m-fachen Wert liefert, wenn die Werte x_1 und x_2 für die Körpereigenschaft der Komponenten ver-m-facht werden. Es folgt dies, wie Wiener gezeigt hat, aus einer fundamentalen Eigenschaft des Feldes der stationären Strömung. Diese Bedingung wird bekanntlich wohl von dem logarithmischen Mischungsgesetz, nicht aber von der Mischungsregel nach Lorenz-Lorentz bzw. Clausius-Mosotti erfüllt. Wie man unmittelbar sieht, genügt die Mischungsgleichung für nichtgleichberechtigte Mischungen für alle Werte ϑ und u zwischen 0 und 1 dieser Proportionalitätsbedingung. Setzt man nämlich

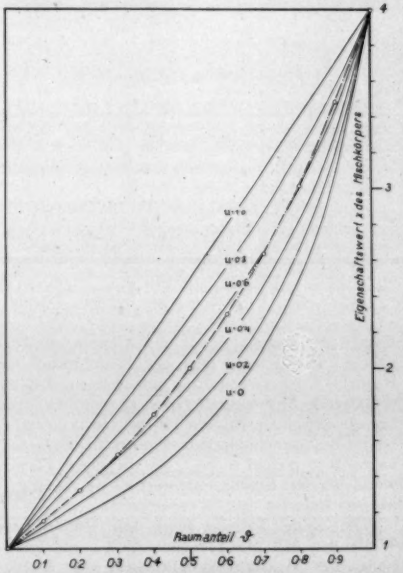
$$x_1 = \xi_1 \cdot m, \quad x_2 = \xi_2 \cdot m,$$

so kommt

$$x = (\vartheta_1 \xi_1 + \vartheta_2 \xi_2)^u \cdot m^u \cdot \left(\frac{\vartheta_1}{\xi_1} + \frac{\vartheta_2}{\xi_2}\right)^{u-1} \cdot m^{1-u}$$

$$= m\,(\vartheta_1 \xi_1 + \vartheta_2 \xi_2)^u \cdot \left(\frac{\vartheta_1}{\xi_1} + \frac{\vartheta_2}{\xi_1}\right)^{u-1} = m \cdot \xi.$$

Die verschiedenen Werte u zwischen den Grenzen 1 und 0 ergeben somit für die Gesamtheit der Werte des Teilverhältnisses ϑ von 0 bis 1 eine Schar von Kurven, deren jede, mit O. Wiener zu sprechen, einen gewissen „Durchlaß" des Mischkörpermodells kennzeichnet. Es soll dabei, um jeder Möglichkeit eines Mißverständnisses vorzubeugen, nicht unausgesprochen bleiben, daß sehr verschiedene Mischkörpermodelle, die sich untereinander gleichzeitig durch Teilchen-Gestalt, -Orientierung und -Anordnung unterscheiden, trotzdem ein und derselben Durchlaßtype angehören können. Allerdings wird dies bei nichtisotropen Anordnungen, wenn es für eine Richtung zutrifft, für andere Richtungen im allgemeinen nicht mehr zutreffen. Ist jedoch das Aggregat so konstituiert, daß die Partikelgestalt beider Bestandteile zwar verschieden ist, die beiden Genera von Partikeln jedoch bezgl. ihrer räumlichen Anordnung und ihrer Längsachsenorientierung regellos im Raum verteilt sind, so läßt der experimentell festgestellte Durchlaßwert u ganz im Sinne der Wienerschen Auffassung einen gewissen Rückschluß auf die



Die Mischkörpereigenschaft x als Funktion des Raumanteiles ϑ der Bestandteile und des „Durchlasses" u für nichtgleichberechtigte Mischungsaggregate. (Die gestrichelte Kurve gibt zum Vergleich den Verlauf der logarithmischen Mischungsfunktion $x = x_1^{\vartheta_1} \cdot x_2^{\vartheta_2}$.)

Tabelle

der Mischungsfunktion für nicht gleichberechtigte Aggregate

$$x = \frac{(\vartheta_1 x_1 + \vartheta_2 x_2)^u}{\left(\frac{\vartheta_1}{x_1} + \frac{\vartheta_2}{x_2}\right)^{1-u}}$$

für die Eigenschaftswerte $x_1 = 1$, $x_2 = 4$ für die Werte des „Durchlaß" $0 \leqq u \leqq 1$ und für die Werte des Raumanteiles $0 \leqq \vartheta \leqq 1$ fortschreitend von 10 zu 10 Proz.

(In der mittelsten Spalte [$u = 0{,}5$] sind, durch Fettdruck hervorgehoben, jedesmal die entsprechenden Werte bei gleichberechtigter regelloser Anordnung, die sich nach dem logarithmischen Mischungsgesetz ergeben, beigefügt.)

u	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
	Werte x der Mischkörpereigenschaft										
						4,000					
$\vartheta = 0$	4	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
						3,422					
0,1	3,7	3,633	3,566	3,501	3,437	3,374	3,313	3,252	3,192	3,134	3,078
						3,013					
0,2	3,4	3,297	3,197	3,100	3,007	2,916	2,827	2,742	2,659	2,578	2,500
						2,639					
0,3	3,1	2,982	2,869	2,760	2,656	2,555	2,458	2,364	2,275	2,188	2,105
						2,298					
0,4	2,8	2,682	2,568	2,460	2,356	2,256	2,161	2,070	1,982	1,898	1,818
						2,000					
0,5	2,5	2,391	2,287	2,187	2,091	2,000	1,913	1,829	1,750	1,673	1,600
						1,741					
0,6	2,2	2,108	2,018	1,933	1,851	1,773	1,698	1,626	1,557	1,492	1,429
						1,516					
0,7	1,9	1,828	1,759	1,692	1,628	1,566	1,506	1,449	1,394	1,341	1,290
						1,321					
0,8	1,6	1,552	1,505	1,459	1,415	1,372	1,330	1,290	1,251	1,213	1,176
						1,149					
0,9	1,3	1,276	1,253	1,230	1,208	1,186	1,164	1,143	1,122	1,101	1,081
						1,000					
1,0	1,0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Gestalt der Partikel, z. B. deren geringere oder größere Abweichung von der Kugelgestalt zu. Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß die vorliegende Mischungsfunktion anwendbar bleibt bis zu extremen Eigenschaftswerten x_1 und x_2 beider Bestandteile, indem sie noch für die Grenzwerte $x_i = 0$ und $x_i = 1$ die richtigen Grenzwerte für den Eigenschaftswert x des Aggregatkörpers liefert.

Die obige Tabelle zeigt den Verlauf der Werte der Mischkörpereigenschaft x als Funktionen des Mischungsverhältnisses, vom Durchlaßtypus $u = 0$ bis zum Durchlaßtypus $u = 1$ fortschreitend von $^1/_{10}$ zu $^1/_{10}$. Als relative Eigenschaftswerte der Bestandteile sind zugrunde gelegt $x_1 = 1$, $x_2 = 4$.

In der mittleren Spalte für $u = {}^1/_2$ sind über den sich so ergebenden Werten, durch Fettdruck hervorgehoben, jene Werte beigefügt, die sich bei molekularer regelloser Anordnung aus dem logarithmischen Mischungsgesetz ergeben.

In der beigegebenen Figur sind die Zahlenwerte der Tabelle zu Kurven zusammengefaßt für die Durchlaßwerte

$$u = 0 \quad 0{,}2 \quad 0{,}4 \quad 0{,}6 \quad 0{,}8 \quad 1.0$$

Außerdem ist die logarithmische Mischungskurve als strichpunktierte Linie eingetragen. Man sieht, wie der Verlauf der logarithmischen Kurve für Aggregate mit gleichem Raumanteil beider Bestandteile mit der Kurve vom Durchlaß $u = 0{,}5$ im mittleren Teil des Verlaufes übereinstimmt, während sie an den Enden ihres Verlaufes gegen die Kurven vom Durchlaß 0,4 bzw. 0,6 tendiert. Daran sei noch kurz nachstehende Bemerkung geknüpft:

Im allgemeinen wird man nicht, wie hier geschehen ist, voraussetzen können, daß der Durchlaß u von der Konzentration ϑ des Gemisches vollkommen unabhängig ist. Eine wenn auch geringe funktionale Abhängigkeit der Größe u von ϑ bringt Abweichungen hervor, welche an beiden Enden der Kurve jedesmal eine Verschiebung im Sinne des Verlaufes der logarithmischen Kurve zur Folge haben müssen.

Die Untersuchung des physikalisch-techni-

seinen Zahlenmaterials führt zu nachstehendem Ergebnis:

1. Entweder es verlaufen die Eigenschaftswerte einer Mischkörperreihe entlang einer bestimmten Kurve der u-Schar; dies entspricht dem Falle, daß keine merkliche funktionale Abhängigkeit des u-Wertes von ϑ vorliegt. In diesem Falle ist es möglich, die ganze Mischkörperreihe außer durch die Eigenschaftswerte der Bestandteile durch einen einzigen Wert der Größe u festzulegen.

2. Oder aber: die Verbindung der experimentell gefundenen Werte einer Mischkörperreihe durchsetzt in ihrem Verlaufe mehrere Kurven der u-Schar. In diesem Falle muß außer den Eigenschaftswerten der Bestandteile die Größe u als Funktion von ϑ angegeben werden, um die Mischkörperreihe eindeutig festzulegen. Mischkörperreihen des zweiten der beiden angeführten Fälle liegen vor, wenn sich im Mischkörper infolge innerer molekularer Kräfte Ketten, dendritische Strukturen oder dergl. ausbilden, deren Bildung selbst wieder von dem Raumanteil der Komponenten abhängt.

Bemerkung bei der Korrektur: Es könnte scheinen, als ob unser Ansatz für nicht gleichberechtigte Aggregate zumindest für $u = \frac{1}{2}$, in welchem Falle sowohl dem Wienerschen Proportionalitätspostulat, als auch der Invarianzforderung gegenüber der Inversion genügt ist, neben die logarithmische Mischungsgleichung auch für regellose Aggregate als eine zweite gleichberechtigte Möglichkeit treten könnte. Dies kann schon deshalb nicht der Fall sein, weil die Gleichung

$$x = (\vartheta_1 x_1 + \vartheta_2 x_2)^u \cdot \left(\frac{\vartheta_1}{x_1} + \frac{\vartheta_2}{x_2}\right)^{u-1}$$

einer anderen wichtigen Invarianzbedingung nicht genügt, nämlich der Invarianz gegenüber wiederholter Anwendung auf Mischkörper zweiter und höherer Ordnung. Damit soll folgendes gemeint sein: Erzeugt man eine Mischung nicht aus den beiden Ausgangskörpern, sondern aus Körpern, die selbst wieder Mischungskörper der beiden Ausgangsstoffe sind, so muß eine Mischungsformel, wenn sie der obenangeführten Invarianzbedingung genügt, für einen solchen Mischungskörper zweiter Ordnung dasselbe Ergebnis bei wiederholter Anwendung liefern, wie bei einfacher Anwendung auf die beiden Körper selbst. Man muß also für beliebige Werte von x_1, x_2, ϑ_1, ϑ_2 den gleichen Wert x für die Eigenschaft des Produktes erhalten, gleichgültig ob man von den beiden Ausgangskörpern unmittelbar zum Mischkörper zweiter Ordnung übergeht oder ob man dies durch wiederholte Anwendung der Mischungsformel über die Mischkörper erster Ordnung tut. Die hier für nichtgleichberechtigte Mischkörper in Ansatz gebrachte Formel erfüllt diese Invarianzbedingung nicht, selbst nicht einmal für den Wert $u = \frac{1}{2}$, wie man sich durch numerische Berechnung eines Beispieles überzeugen kann. Damit scheidet sie für regellose gleichberechtigte Aggregate gegenüber der logarithmischen Mischungsregel von vornherein aus.

Zusammenfassung.

Die vom Verf. für sog. „gleichberechtigte" Mischkörper, insbesondere mit molekularem Aufbau, hergeleitete logarithmische Mischungsgleichung wird ergänzt durch eine Mischungsfunktion für nicht gleichberechtigte Mischungen, die alle möglichen Aggregattypen vom Grenzfall der Serienschaltung bis zu dem der Reihenschaltung umfaßt. Die auf Grund einer statistischen Auffassung der Mischkörpereigenschaft gewonnene Mischungsfunktion entspricht — im Gegensatz zu der nach Lorenz-Lorentz bzw. Clausius-Mosotti — dem von O. Wiener aufgestellten Proportionalitätspostulat sowie der vom Verf. aufgestellten Invarianzeigenschaft bei der Inversion und geht für Mischungen, die zwischen den beiden Grenzfällen der Serien- und Reihenschaltung ihrer elementaren Bausteine in der Mitte liegen, asymptotisch in die logarithmische Mischungsfunktion für „gleichberechtigte" Aggregate über.

Prag-Reichenberg, am 21. September 1929.

(Eingegangen 28. September 1929.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES V. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN PRAG VOM 15.—21. SEPTEMBER 1929.

H. Fränz (Charlottenburg), Zur Zählung von α- und *H*-Teilchen mit dem Multiplikationszähler. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit Tafel XXIII.

Es soll über Anwendungen der Methode von Geiger und Klemperer[1]) zur Zählung von α- und *H*-Teilchen bei Gegenwart einer intensiven β- und γ-Strahlung berichtet werden. Ziel der Versuche sind Untersuchungen über Atomzertrümmerung und Reflexion von α-Strahlen mit den energiereichen α-Strahlen des *RaC*. Da *RaC* außer α-Strahlen auch eine sehr starke β-γ-Strahlung aussendet, konnten solche Versuche bisher im wesentlichen nur nach der subjektiven Szintillationsmethode ausgeführt werden. Die sonst in letzter Zeit ausgearbeiteten Zählmethoden, die Methode von Greinacher und ihr ähnliche[2]), sowie die Methode des Hoffmannschen Elektrometers[3]), sind bisher nur auf die langsamen, aber von β-γ-Strahlung freien α-Strahlen des Poloniums angewendet worden.

Das Prinzip des Multiplikationszählers von Geiger und Klemperer ist proportionale Verstärkung durch Stoßionisation. Geiger und Klemperer konnten zeigen, daß sich mit diesem Zähler in Verbindung mit einem leidlich empfindlichen Saitenelektrometer eine homogene α-Strahlung auch bei gleichzeitigem Vorhandensein einer recht intensiven β-γ-Strahlung nachweisen läßt. Trotzdem reicht der Zähler in dieser einfachen Anordnung noch nicht zu Untersuchungen der oben erwähnten Art aus. Der Grund ist das zu kleine zeitliche Auflösungsvermögen der Anordnung. Ein einzelnes β-Teilchen bewirkt zwar keinen merklichen Effekt. Im vorliegenden Fall ist jedoch mit 10^4 bis 10^5 β-Teilchen pro sec. zu rechnen; um nun zu vermeiden, daß die Wirkungen einer zu großen Zahl von β-Teilchen sich addieren, muß die Dauer eines Einzelausschlages aufs äußerste herabgedrückt werden. Hierzu muß zunächst der Primärvorgang im Zähler selbst möglichst schnell sein. Deshalb wurde der Zähler mit Wasserstoff gefüllt, einem Gas, in welchem bekanntlich die Ionenbeweglichkeit besonders groß ist. Zweitens wurde als Anzeigeinstrument an Stelle des verhältnismäßig trägen Saitenelektrometers ein Siemensscher Schleifenoszillograph mit einer Eigenfrequenz von 2000 Perioden/sec. benutzt. Bei der geringen Empfindlichkeit dieses Instrumentes mußte nun der Stromstoß, den der Zähler liefert, verstärkt werden. Hierzu wurde ein Dreiröhrenwiderstandsverstärker mit kapazitativer Koppelung benutzt. Es zeigte sich nun, daß dieser Verstärker einzelne Stoßvorgänge, wie sie ein Zähler liefert, nicht trägheitsfrei verstärkt, wenn man die Schaltelemente so dimensioniert, wie es bei solchen Verstärkern üblich ist. Wenn man auf das Gitter der ersten Röhre eine Ladung bringt, so hängt die Form und die Abklingungszeit des Stromstoßes im Anodenkreis der letzten Röhre in sehr komplizierter Weise von den Zeiten ab, in denen die Ladungen der Koppelungskondensatoren über die Gitterableitungswiderstände abfließen. Ortner und Stetter[1]) haben für bestimmte Größen der Kondensatoren und Widerstände diese Vorgänge berechnet. Praktisch ist man jedoch auf Probieren angewiesen, um hier genügend schnelle Vorgänge und dabei doch eine ausreichende Verstärkung zu erhalten. Nach vielen Versuchen wurde folgende Kombination als geeignet gefunden: Die Zählerspitze wurde direkt mit dem ersten Gitter verbunden und über einen Widerstand von etwa 10^8 Ohm abgeleitet. Der Kopplungskondensator zwischen der ersten und zweiten Röhre hatte eine Kapazität von 10 000 cm, der Kondensator zwischen der zweiten und dritten Röhre 1000 cm, der Gitterableitungswiderstand betrug an der zweiten Röhre 10^7 Ohm, an der dritten Röhre 10^8 Ohm, die Widerstände in den Anodenkreisen 2 bis 3 $\times 10^5$ Ohm. Im Anodenkreis der dritten Röhre lag der Oszillograph.

Außer durch die Kondensatoren und Widerstände kann eine Trägheit bei der Verstärkung von Stoßvorgängen aber noch direkt durch die erste Röhre entstehen, und zwar durch den Gitterstrom positiver Ionen, die von den Gasresten in der Röhre herrühren. Diese Verzögerungsvorgänge hat früher schon Rosenberg[2]) beobachtet. Bei der als Eingangsröhre benutzten

1) H. Geiger und O. Klemperer, Zeitschr. f. Phys. **49**, 753, 1928.
2) Z. B.: H. Greinacher. Zeitschr. f. Phys. **36**, 364, 1926; G. Ortner und G. Stetter, Zeitschr. f. Phys. **54**, 449, 1929. Weitere Arbeiten s. d.
3) G. Hoffmann und H. Pose, Zeitschr. f. Phys. **6**, 405, 1929.

1) G. Ortner und G. Stetter, Zeitschr. f. Phys. **54**, 461, 1929.
2) H. Rosenberg, Naturwiss. **9**, 359, 1921.

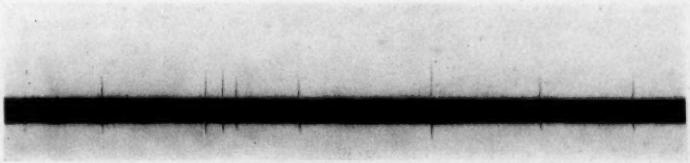


Fig. 4a.

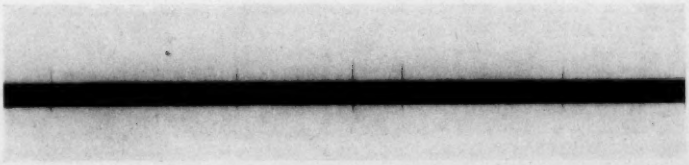


Fig. 4b.

Röhre Valvo H 406 Spezial lassen sich diese Verzögerungen dadurch genügend beheben, daß man an den Gitterwiderstand nicht eine negative, sondern eine positive Vorspannung von einigen Volt legt.

Die Reaktionszeit der Anordnung ist jetzt durch die Trägheit des Oszillographen bestimmt. Der ganze Ausschlag, der nach beiden Seiten der Null-Linie geht, liegt innerhalb von einer tausendstel Sekunde.

Was sich mit dieser Anordnung erreichen läßt, sollen die folgenden Figuren zeigen. Zu-

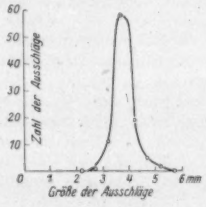


Fig. 1.

nächst wurde in den Zähler ein schmales, homogenes Bündel von *RaC*-α-Strahlen von 5,06 cm Restreichweite geschickt. Die Verteilung der Ausschlagsgrößen zeigt Fig. 1. Die Streuung ist etwa von normaler Größe. Die α-Strahlen wurden nun durch Aluminiumfolien sukzessive abgebremst. Die Teilchenzahl in Abhängigkeit von der Reichweite zeigt Fig. 2, die das normale Aus-

Fig. 2.

sehen einer solchen Kurve hat. Es werden also auch die Teilchen kurzer Reichweite gezählt. Fig. 3 zeigt das Ende einer Reichweitenkurve von *H*-Teilchen, die durch α-Strahlen von *RaC* in Paraffin ausgelöst wurden. Die hier gemessene Reichweite stimmt gut mit der von Rutherford gefundenen Reichweite von 32 cm überein. Es werden also auch die *H*-Teilchen kürzester Reichweite erfaßt. Fig. 4a zeigt einen Ausschnitt aus einem Registrierfilm dieser Beobachtungsserie. Man sieht, daß die *H*-Teilchen sich deutlich aus der allgemeinen Unruhe herausheben, die durch die β-Teilchen hervorgerufen wird. Zum Vergleich zeigt Fig. 4b eine Aufnahme von natürlichen *H*-Teilchen von 0—6 cm Restreichweite, die mit Polonium erzeugt wurden, also ohne Gegenwart einer β-Strahlung. Die Breite der Null-Linie ist durch die Spaltbreite an der Beleuchtungsvorrichtung des Oszillographen bedingt. Fig. 5 schließlich zeigt die Verteilung der Ausschlagsgrößen bei dem letztgenannten

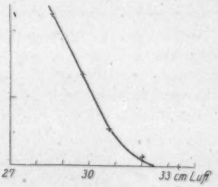


Fig. 3.

Versuch. Die Kurve zeigt ein ausgesprochenes Maximum bei einer Ausschlagsgröße von etwa 1,5 mm. Die Zahl der Teilchen läßt sich also durch Integration der Kurve einwandfrei ermitteln.

Die Ermittlung der Teilchenzahl wird in Frage gestellt oder unmöglich gemacht, sobald die Größe der Unruhe, die von den β-Teilchen herrührt, sich bis in die Gegend des Maximums der Verteilungskurve der zu untersuchenden Teilchen (von der Art der Fig. 1 und 5) erstreckt oder gar darüber hinausgeht. In der vorliegenden Form ist die beschriebene Methode ohne weiteres zu Untersuchungen über die Reflexion

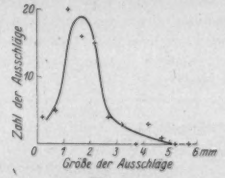


Fig. 5.

von α-Teilchen geeignet, da sich die α-Ausschläge auch bei einer sehr inhomogenen Strahlung stets deutlich aus der β-Strahlenunruhe herausheben.

Der Nachweis von Atomtrümmern unter Verwendung von *RaC*-α-Strahlen wurde bisher nur bei *Al* nach der Rückwärtsmethode versucht. Hier konnten bis jetzt noch nicht völlig einwand-

freie Resultate erhalten werden. Wegen der kleinen Ausbeuten beim Aluminium muß man nämlich verhältnismäßig starke *RaC*-Präparate verwenden, wenn man unter einigermaßen definierten Öffnungswinkeln arbeiten will. Außerdem haben die *H*-Strahlen aus *Al* zum Teil sehr große Reichweiten und gerade diese geben wegen ihres kleinen Ionisierungsvermögens sehr kleine Ausschläge. Bei den bisherigen Versuchen erstreckt sich die β-Strahlenunruhe etwa gerade bis in das Maximum der Verteilungskurve der *H*-Ausschläge. Daher läßt sich für die Ausbeute bisher nur eine obere Grenze angeben. Bei der Verwendung von α-Strahlen von 6,3 cm Restreichweite ist unter einem mittleren Winkel von 125^0 die Ausbeute an *Al*-Atomtrümmern bei einer Absorption zwischen 4 und 9 cm Luftäquivalent nach vorsichtiger Schätzung nicht höher als 10 pro Million, wenn man in üblicher Weise auf den Raumwinkel 4π umrechnet. Es ist jedoch zu hoffen, daß die Methode schon in ihrer jetzigen Form einwandfreie Resultate liefert, wenn man statt *Al* Substanzen untersucht, die größere Ausbeuten an Atomtrümmern geben.

Diskussion.

Herr Stetter (Wien): Die Verwendung des Schleifenoszillographen in Verbindung mit sehr raschem Ablauf des zu registrierenden Vorganges ist offenbar der richtige Weg zur Lösung der vorliegenden Aufgabe, α- und *H*-Strahlen zu zählen, wenn gleichzeitig intensive β- und γ-Strahlung vorhanden ist. Wir haben in Wien schon seit einiger Zeit die Ausgestaltung des Röhrenelektrometers zur Verwendung eines Oszillographen vorbereitet. Denn wenn auch bei diesem, ohne Stoßionisation und absolut proportional arbeitenden Instrument schwache β-Strahlung nicht stören kann, zwingen doch die Verhältnisse bei Atomzertrümmerungsversuchen mit *RaC* und auch andere Gründe, die hier zu weit führen würden, zu einer Veränderung in der genannten Richtung.

Was die Proportionalität bei der von Herrn Fränz beschriebenen Anordnung betrifft, so ist diese durch die Homogenität der Ausschläge bei homogener α-Strahlung nicht erwiesen; dies zeigt vielmehr nur, daß gleiche Anfangseffekte auch gleiche Endeffekte hervorrufen. Dennoch scheint die Anordnung annähernd proportional zu arbeiten, da, wie ich von Herrn Fränz höre, das Verhältnis der *H*-Ausschläge zu den α-Ausschlägen sich als ungefähr 1:4 ergibt, was mit unseren Ergebnissen mit dem Röhrenelektrometer, das zweifellos proportional bis zu den kleinsten Ionenmengen registriert, in Einklang steht.

Zu der von Herrn Fränz genannten Ausbeuteziffer von höchstens 10 pro 10^6 ist zunächst zu sagen, daß die Zahl der beobachteten Atomtrümmer offenbar verschieden ist, je nachdem, welche Beobachtungsmethode verwendet wird. Die Zahlen, die seinerzeit in Wien nach der Szintillationsmethode gewonnen wurden, liegen ja um ein mehrfaches höher. Dagegen haben wir bei Versuchen mit dem Röhrenelektrometer noch kleinere Zahlen gefunden als Herr Fränz, allerdings mit Polonium als Strahlungsquelle. Eine größere Anzahl von Zertrümmerungsversuchen an verschiedenen Elementen mit dem genannten Instrument, die meist viel kleinere Ausbeuten ergaben als die Szintillationsmethode, haben wir bisher nicht in extenso veröffentlicht, weil wir glaubten, daß, solange die prinzipielle Frage, was man eigentlich mit den verschiedenen Zählmethoden registriert, nicht entschieden ist, speziellere Angaben nur von beschränktem Wert sein können. Wir haben nun, um eine Grundlage für weitere Versuche zu schaffen, ausführliche Vergleiche an natürlichen *H*-Strahlen (aus Paraffin ausgelöst) mit der elektrischen und mit der Szintillationsmethode ausgeführt, die das merkwürdige Resultat ergaben, daß die Zahl der beobachteten Teilchen nicht gleich war, sondern etwa wie 1:2 sich verhielt. Der experimentelle Tatbestand ist also: für die beiden genannten Beobachtungsmethoden bei natürlichen *H*-Teilchen ein Verhältnis 1:2, bei Atomtrümmern nach rückwärts ein noch viel kleineres Verhältnis, bei Atomtrümmern nach vorwärts annähernd Übereinstimmung (wegen der in der vorigen Diskussionsbemerkung genannten Schwierigkeiten noch nicht sicher festgestellt). Eine befriedigende Erklärung für diese auffallenden Ergebnisse liegt bis jetzt nicht vor. Wir haben wohl verschiedene Arbeitshypothesen, nach denen die Aufklärung dieser Erscheinungen bereits in Angriff genommen worden ist, jedoch werden die hierzu nötigen Arbeiten voraussichtlich noch längere Zeit dauern.

Hans H. Wolff (Dresden), Packungseffekte in den Atomkernen.

Für die Erforschung der Struktur der Atomkerne ist die genaue Kenntnis der Atomgewichte der Elemente bzw. ihrer einzelnen Isotopen von größter Bedeutung. In dieser Hinsicht bilden die außerordentlich exakten Messungen, welche Aston im Jahre 1927 veröffentlicht hatte[1]), einen wesentlichen Fortschritt. Es gelang ihm, die Atomgewichte mit der beträchtlichen Genauig-

1) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 487, 1927 und Nature **120**, 956, 1927.

Tabelle I.

	N	n_ε	$\vartheta = 10^3 D$		N	n_ε	$\vartheta = 10^3 D$
He	2	2	28,7	Ar 40	18	22	338
$Li6$	3	3	34,6	Ni 58	28	30	505[2])
$Li7$	3	4	42,1	As	33	42	644
B 10	5	5	63,8	Kr 78	36	42	676
B 11	5	6	74,0	Br 79	35	44	680
C	6	6	89,1	Kr 80	36	44	691
N	7	7	100,1	Kr 81	36	45	699
O	8	8	123,5	Kr 82	36	46	706
F	9	10	146,7	Kr 83	36	47	713
Ne 20	10	10	154,0	Kr 84	36	48	720
(Ne 22	10	12	165,1)	Kr 86	36	50	734
P	15	16	256,7	Sn 120	50	70	1014
Cl 35	17	18	287	J	53	74	1048
Ar 36	18	18	302	Xe 134	54	80	1105
Cl 37	17	20	305	Hg	80	120	1528
				Pb 206	82	124	1574

keit von 1 : 10000 zu bestimmen. Diese Messungen erlauben es, die Abweichungen der Atomgewichte von den ganzen Zahlen zu berechnen und damit die Packungsdefekte, d. h. die Massenverluste, welche durch die große Annäherung der Partikeln in den Atomkernen bedingt sind. Aston bildete die Abweichung eines jeden auf O = 16 bezogenen Atomgewichtes von der Anzahl der im Kern vorhandenen Protonen. Diese Differenz teilte er durch die genannte Anzahl und bezeichnete die gefundene Größe als „packing fraction". Die packing fractions sind die Packungsdefekte, bezogen auf ein Proton, welche sich ergeben, wenn man die Packungswirkungen der Atome mit derjenigen von Sauerstoff vergleicht. Um die wahren Defekte zu erhalten, muß man die auf $H = 1$ bezogenen Atomgewichte zugrunde legen. Dies tut Strum in einer im Jahre 1928 veröffentlichten Arbeit[1]).

A_H sei ein auf $H = 1$ bezogenes Atomgewicht; n_P bedeute die Anzahl der Protonen. Dann ist der Massendefekt durch die Gleichung gegeben:

$$D = n_P - A_H .$$

Tabelle I gibt einen Überblick über die Größe, welche D bei den untersuchten Körpern annimmt. Es wurde die Bezeichnung

$$\vartheta = 10^3 \cdot D$$

benutzt. N bedeutet die Atomnummer und n_ε die Zahl der Kernelektronen ($n_\varepsilon = n_p - N$).

Um nun über die Packungseffekte nähere Kenntnis zu erlangen, muß man versuchen, die Einwirkung getrennt festzustellen, welche einerseits die Protonen, andererseits die Elektronen, welche den Kern zusammensetzen, ausüben. Den durch ein Proton bedingten Anteil an dem Massenverlust ϑ nennen wir ϑ_P, den durch ein Elektron verursachten ϑ_ε. Durch Vergleich der Massendefekte von ihrem Atomgewicht nach unmittelbar oder nahe aufeinander folgenden Körpern kann man feststellen, welche Packungswirkung die jedesmal hinzukommenden Partikeln bedingen. Besonders häufig kommt es vor, daß die Kernbestandteile um ein Proton und ein Elektron, bzw. um die gleiche Anzahl von Protonen und Elektronen vermehrt werden. Dies ist der Fall, wenn man von einem Isotopen eines Elementes zu dem nächst schwereren übergeht.

Tabelle II.

	$\vartheta_P + \vartheta_\varepsilon$		ϑ_P		$2\vartheta_P + \vartheta_\varepsilon$
		($B_{11}C$ . .	15,1)		
$Li6, 7$ . .	7,5	$FNe20$.	7,3	$Li6\,B10$	15,3
$B10, 11$.	10,2	$Cl35\,Ar36$	15	$Li7\,B11$	
$Cl35, 37$.	9	$As\,Kr78$.	10,7	(CN . .	11,0)
$Ar36, 40$.	9	$Br79\,Kr80$	11	NO . .	23,4
$Kr78, 80$.	7,5			$ONe20$	15,3
$Kr80, 81$.	8			$PCl35$	15
$Kr81, 82$.	7				
$Kr82, 83$.	7				
$Kr83, 84$.	7				
$Kr84, 86$.	7				
Mittel	7,9		11,0		17,3

In Tabelle II sind die so sich ergebenden Werte von $\vartheta_P + \vartheta_\varepsilon$ verzeichnet. Auch der Fall kommt wiederholt vor, daß sich zwei Kerne nur in der Anzahl ihrer Protonen unterscheiden. Die Werte

1) L. Strum, Zeitschr. f. Phys. **50**, 555, 1928.
2) Vorläufiger Wert.

von ϑ_P, die er liefert, sind ebenfalls aus Tabelle II zu ersehen. Die Werte von $\vartheta_P + \vartheta_\varepsilon$ zeigen ein ziemlich regelmäßiges Verhalten; weniger ist dies bei den Werten von ϑ_P der Fall. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß der Mittelwert von $\vartheta_P + \vartheta_\varepsilon$ kleiner ist als der von ϑ_P, d. h. $\overline{\vartheta}_\varepsilon$ hat einen negativen Wert[1]). Es ist $\overline{\vartheta}_\varepsilon = -3{,}1$. Für $2\,\vartheta_P + \vartheta_\varepsilon$ erhält man das Mittel 17,3, während es nach den soeben angegebenen Werten von $\overline{\vartheta}_P$ und $\overline{\vartheta}_\varepsilon$ 18,9 sein müßte. Der Unterschied der Defekte ϑ von *As* und *Ar* 40 beträgt 306. Die Beziehung

$$\Delta\vartheta = 35\,\overline{\vartheta}_P + 20\,\overline{\vartheta}_\varepsilon$$

ergibt den wenig abweichenden Betrag 323, wenn für $\overline{\vartheta}_P$ und $\overline{\vartheta}_\varepsilon$ die oben angegebenen Werte eingesetzt werden.

Wir wollen nun versuchen, festzustellen, ob die Beträge von ϑ_P in ihrer Abhängigkeit vom Atomgewicht Verschiedenheiten aufweisen. Zu diesem Zwecke bilden wir für eine Auswahl von Körpern die Differenzen $\Delta\vartheta$ der ihnen zugehörigen Packungsdefekte ϑ. In die Gleichung

$$\Delta\vartheta = \overline{\vartheta}_P \Delta n_P + \overline{\vartheta}_\varepsilon \Delta n_\varepsilon$$

setzen wir den konstanten Wert $\overline{\vartheta}_\varepsilon = -3{,}1$ ein und berechnen $\overline{\vartheta}_P$. Man kann annehmen, daß eine eventuelle Veränderlichkeit von ϑ_ε auf das Resultat keinen allzu großen Einfluß ausübt, da $|\overline{\vartheta}_\varepsilon \Delta n_\varepsilon|$ fast immer kleiner als $\frac{1}{3}\Delta\vartheta$ ist. Die

Tabelle III.

	Δn_P	Δn_ε	$\Delta\vartheta$	$3{,}1 \cdot \Delta n_\varepsilon$	$\overline{\vartheta}_P$
$Li6\,Ne20$ . . .	14	7	119,4	21,7	10,1
$Ne20\,Ar40$ . . .	20	12	184	37,2	11,1
$Ar40\,Ni58$ . . .	18	8	167	24,8	10,7
$Ni58\,As$	17	12	139	37,2	10,4
$As\,Kr86$	11	8	90	24,8	10,4
$Kr86\,Sn120$ . . .	34	20	280	62	10,1
$Sn120\,J$	7	4	34	12,4	6,6 | 8,7
$J\,Xe134$	7	6	57	18,6	10,8 |
$Xe134\,Hg$ . . .	66	40	423	124	8,3
$Hg\,Pb206$	6	4	46	12,4	9,7

Ergebnisse zeigt Tabelle III. Die Werte von $\overline{\vartheta}_P$ weisen keine großen Schwankungen auf und nehmen mit steigendem Atomgewicht etwas ab. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß der Atomkern bei den schwereren Elementen in seinen äußeren Teilen besonders lose gebaut ist, so daß die Anlagerung von Protonen relativ geringe Packungswirkungen zur Folge hat. Hiermit steht vielleicht im Zusammenhang, daß sich unter den schwersten Elementen die radioaktiven Körper befinden. Eine entsprechende Anschauung erwähnt auch Aston.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Packungsdefekte durch Umlagerung der Kernbestandteile, welche mit Energieausstrahlung verbunden sind, beeinflußt sein könnten, ferner dadurch, daß die in den Kern eintretenden Partikeln kinetische Energie besitzen, oder auch durch eine anderweitige Energieübertragung. Es ist im Auge zu behalten, daß die gewonnenen Ergebnisse durch die Versuchsungenauigkeiten merklich beeinflußt sein können.

Zum Schluß werde die Frage erörtert, wie sich der negative Wert von $\overline{\vartheta}_\varepsilon$ erklärt. Nimmt man an, daß ein Elektron ohne Energieausstrahlung in den Kern aufgenommen wird, so müßte es bereits vor der Annäherung an diesen eine Geschwindigkeit besitzen, welche der Masse $-\vartheta_\varepsilon$ entspricht. Diese Geschwindigkeit würde die beträchtliche Größe $0{,}982\,c$ haben, also einen Betrag, wie er sehr schnellen β-Strahlen zukommt. Ferner könnte man annehmen, daß ein Elektron gleichzeitig mit einem Proton in den Kern gelangt, dieser also ein Neutron aufnimmt[1]). Wenn nun die Anziehung, welche der Kern auf das Proton ausübt, durch ein magnetisches Moment des letzteren bedingt wird[2]), so könnte man sich denken, daß ein das Proton umkreisendes Elektron diese Anziehung vermindert, so daß ein geringerer Packungsdefekt auftritt. Ein Neutron von der angedeuteten Beschaffenheit würde allerdings nicht stabil sein. Schließlich ist in Betracht zu ziehen, daß ein Neutron beim Übergang in den Kern mangels einer elektrischen Gesamtladung keine oder eine verminderte Ausstrahlung haben dürfte. Die letztere Erklärung für die Verminderung des Massendefektes eines Protons durch ein Elektron ist wohl am meisten wahrscheinlich.

Zusammenfassung.

Auf Grund der genauen Atomgewichtsbestimmungen von Aston werden die Anteile, welche die Protonen und Elektronen zu den Packungsdefekten der Atomkerne liefern, gesondert berechnet. Hierbei ergibt sich für die

1) Bei der Mittelbildung wurden immer die auf *C* sich beziehenden Werte ausgeschaltet, da dieses Element ein besonders abweichendes Verhalten hinsichtlich des Packungseffektes zeigt. Letzteres erwähnt auch Aston.

1) Über Neutronen vgl. St. Meyer, Wiener Anzeiger 1929, S. 101.

2) Vgl. die Arbeit über „Magnetismus und Kernbau" von D. Enskog, Zeitschr. f. Phys. 52, 203, 1928.

Elektronen im Mittel ein negativer Anteil von der Größe — 0,0031 (Einheit = Masse eines Wasserstoffatoms). Es werden Erklärungen für diesen Befund vorgeschlagen. Die Anteile der Protonen sind etwa von der Größe 0,010 und scheinen mit zunehmendem Atomgewicht etwas abzunehmen.

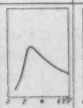
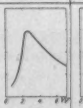
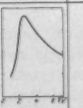
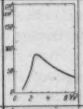
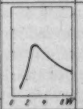
Dresden, im September 1929.

E. Brüche (Berlin), Über die Wirkungsquerschnittskurven der Kohlenwasserstoffketten. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Es zeigt sich mit fortschreitender Erweiterung des experimentellen Materials immer deutlicher, daß der Wirkungsquerschnitt mit dem Aufbau der sondierten Molekel in engem Zusammenhange steht. Die für verschiedene Geschwindigkeiten der sondierenden Elektronen erhaltenen WQ-Werte schließen sich zu charakteristischen Kurven zusammen und spiegeln Verschiedenartigkeiten und Gleichartigkeiten im Bau der verglichenen Molekeln in ihrer Kurvenform und Kurvenhöhe wieder. Sie eignen sich dazu, bestimmte Fragen atomchemischer Natur zu beantworten bzw. allgemeine Schlüsse über den Aufbau von Molekeln zu ziehen.

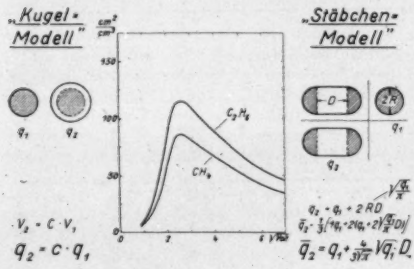
Bei dem augenblicklichen Stand der Kenntnis schien es mir besonders aussichtsreich zu sein, die Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe zu untersuchen. Diese Reihe relativ einfacher und bekannter Verbindungen beginnt — man vgl. dazu Rubrik 1 der Tafel — mit dem edelgasähnlichen Methan. Dann kommt als nächstes Glied Aethan H_3C-CH_3, das der Chemiker sich dadurch entstanden denkt, daß sich an Stelle des einen H-Atoms des CH_4 das Gebilde $-CH_3$ angelagert hat. Es folgt Propan $H_3C-CH_2-CH_3$, dessen Strukturformel man wiederum durch Auswechseln eines H-Atoms des Aethan gegen ein neues $-CH_3$ erhält. So entsteht und verlängert sich die Kohlenwasserstoffkette, die sich in der normalen Reihe über Butan, Pentan, Hexan usw. fortsetzt. Die Molekeln werden durch die fortschreitende Anlagerung der CH_3-Komplexe immer schwerer und größer, behalten dabei aber ihre Verwandtschaft, da sich jedes Glied aus dem vorhergehenden in einfacher Weise entwickelt. Diese Entwicklung bedingt einen Gang in den physikalischen Eigenschaften, wie es Rubrik 2 der Tafel für einige Fälle angibt.

Die uns interessierende Frage ist nun die: Läßt die direkte Sondierung der Molekelfelder durch Elektronen die Entwicklung der Kohlenwasserstoff-Ketten ebenfalls in so deutlicher Weise erkennen, wie es die sonstigen physikalischen Eigenschaften zeigen und wie es den Modellvorstellungen des Chemikers entspricht? Die experimentellen Resultate bejahen diese Frage aufs stärkste. Gemessen wurden mit einer magnetischen Ramsauer-Apparatur die WQ-Kurven der ersten vier Glieder: Methan, Aethan, Propan und Butan. Die erhaltenen Kurven sind in die Rubrik 3 unserer Tafel eingereiht. Sie zeigen durchgehend gleichen Charakter mit einem sehr ausgeprägten Maximum bei gleicher

	CH_4 Methan	C_2H_6 Äthan	C_3H_8 Propan	C_4H_{10} Butan	C_5H_{12} Pentan
Struktur-formel	H-C-H (H)	H H H-C-C-H H H	H H H H-C-C-C-H H H H	H H H H H-C-C-C-C-H H H H H	
2. Eigenschaften: Molekulargew.	16	30	44	58	
Siedepunkt	− 184°C	− 88	− 44	− 0	
Schmelzpunkt	− 184°C	− 172	− 190	− 135	
Krit. Druck	48 at	48	45	37	
Krit. Temp.	− 83°C	33	97	151	
v.d. Waals a	0,004	0,011	0,017	0,029	
v.d. Waals b	0,013	0,028	0,038	0,055	
3. Experimentelle Wirkungs-Querschnitts-Kurven					
„Kugelmodell" 4.					
„Stäbchenmodell" Strukturformel Langmuir-Würfel					
5. „Kugelmodell" und Experiment					
6. „Stäbchenmodell" und Experiment					
7. C-Kern-Abstand		1×22 ÅE	2×23 ÅE	3×23 ÅE	

Geschwindigkeit. Die Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften findet also ihr Gegenstück in der Ähnlichkeit der WQ-Kurven, der Gang der physikalischen Eigenschaften sein Gegenstück im Gange der Kurvenhöhe.

Die Verwandtschaft der vier gemessenen Kurven ist so weitgehend, und der Gang in ihrer Reihe so einfach und gleichmäßig, daß es naheliegt, sie in Zusammenhang mit den einfachen Modellvorstellungen, die den Strukturformeln



des Chemikers zugrunde liegen, zu diskutieren. Das kann nur in sehr primitiver Form geschehen, denn trotz merklicher Fortschritte der Theorie ist es auch jetzt noch nicht möglich, eine exakte theoretische Diskussion unserer Kurvenschar vorzunehmen. Aus diesem Grunde beschränken wir uns auf die einfachsten Überlegungen, wozu wir folgende zwei Annahmen machen:

1. Die Molekeln der untersuchten Kohlenwasserstoffe sollen angenähert als stäbchen- oder kettenförmig anzusehen sein entsprechend den Strukturformeln bzw. den Langmuirschen Würfelmodellen.

2. Der WQ einer derartigen Stäbchenmolekel soll, wenn die Molekel den Elektronen ihre Stirnseite zukehrt, bei allen Geschwindigkeiten der Elektronen gerade so groß sein wie der WQ der Methanmolekel bei der betreffenden Geschwindigkeit.

Während die erste Annahme abgesehen von den vernachlässigten Feinheiten der gewinkelten Lage der C-Kerne wohl als richtig angesehen werden kann, ist die zweite Annahme nur eine rohe Arbeitshypothese. Der wirkliche Vorgang wird ganz abgesehen von den Verhältnissen bei kleinsten Geschwindigkeiten auch bei mittleren Geschwindigkeiten kaum dieses Bild rechtfertigen. Unsere Arbeitshypothese hat allein dann eine gewisse Berechtigung, wenn sie zu brauchbaren Resultaten führt.

Unsere nächste Aufgabe ist nun die: Lassen sich mit Hilfe der obigen Annahmen die Kurven der höheren Kohlenwasserstoffe aus der Methankurve entwickeln?

Betrachten wir zur Diskussion zunächst allein die WQ-Kurven der beiden ersten Kohlenwasserstoffe in ihrer Geschwindigkeitsabhängigkeit. Unter Annahme des „Stäbchenmodells" — man vgl. Fig. 1 — ist dann die gesamte Erhöhung der WQ-Kurve beim Übergang von Methan zu Aethan allein durch eine Verlängerung der Molekel um die Entfernung D zu deuten. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Stellungen des Stäbchens quer und in Richtung des Elektronenstrahls erhalten wir nach der angegebenen Rechnung, daß der WQ des Aethans q_2 aus dem WQ des Methans q_1 bei jeder gewählten Geschwindigkeit durch Addition eines der Wurzel aus dem Methanquerschnitt proportionalen Ausdrucks erhalten wird. Dabei ist, das muß ganz besonders betont werden, sowohl die Länge als auch die Dicke unseres Stäbchens mit der Geschwindigkeit veränderlich, dagegen die Größe D als Abstand der C-Kerne eine von der Geschwindigkeit unabhängige Konstante der Molekel. — Man wird vielleicht daran denken, daß der einfachste möglichste Ansatz einer durch Einlagerung von C- und H-Kernen geweiteten Kugel zu fast gleichen Formeln und eventuell sogar besserer Übereinstimmung mit dem Experiment führen könnte. Wir betrachten deshalb auch diesen Ansatz, nach dem — vgl. wieder Fig. 1 — zwischen dem WQ des Aethans q_2 und dem WQ des Methans q_1 einfache Proportionalität bestehen müßte. Die beiden notwendigen Bedingungen für die Richtigkeit der beiden Ansätze sind demnach durchaus andere.

Zur Prüfung unserer Ansätze kehren wir zur Tafel 1 zurück. Hier sind zunächst für das „Kugelmodell" in Rubrik 4 die unter Angleichung an das Maximum die aus der Methankurve errechneten und gemessenen Kurven dargestellt, die deutlich erhebliche Abweichungen zeigen und für das Wachsen des Radius von Methan zu Aethan und weiter zu Propan und Butan keine einfache Gesetzmäßigkeit erkennen lassen. Dann sind für das „Stäbchenmodell" in Rubrik 5 die entsprechenden Auftragungen vorgenommen, die abgesehen von dem Gebiet kleinster Geschwindigkeiten, in dem unsere rohe Betrachtung sicherlich keine Berechtigung mehr hat, zu überraschend guter Übereinstimmung führen.

Es läßt sich aus diesem Vergleich dreierlei dafür anführen, das darauf hindeutet, daß wir es trotz des undurchsichtigen Ansatzes mit mehr als rein zufälliger Übereinstimmung zu tun haben. Es sind das:

1. Der Vergleich jeder einzelnen WQ-Kurve mit dem Ansatz. Die Größe D, die den Abstand der C-Kerne bedeutet, ergibt sich bei jeder der

drei diskutierten WQ-Kurven praktisch unabhängig von der Geschwindigkeit der Sondenelektronen.

2. Der Vergleich der WQ-Kurven untereinander. Der C-Kern-Abstand D folgt aus den verschiedenen WQ-Kurven praktisch zum gleichen Zahlenwert von 2,3 Å.-E.

3. Der Vergleich der WQ-Kurven mit sonstiger Kenntnis. Der C-Kernabstand von 2,3 Å.-E., der mit Hilfe des rohen Ansatzes errechnet wurde, steht mit sonstiger Kenntnis in zufriedenstellender Übereinstimmung.

Diskussion.

Herr Karl Lichtenecker (Prag): Ich möchte darauf hinweisen, daß O. Wiener und seine Schüler auf einem ganz anderen Wege zu ähnlichen Ergebnissen gelangt sind, was die gestreckte Form organischer Verbindungsreihen anlangt; nämlich bei der Bestimmung der Dielektrizitäts-Konstanten von (dipolfreien) Mischkörpern aus dem Gange der Wienerschen Formzahl, die für Kugeln den Wert $u = 2$ annimmt.

M. Wolfke und J. Rolinski (Warschau), Über die positive Emission des Palladiums.

Wir haben die positive Emission des chemischreinen Palladiums im Vakuum untersucht. Die dazu verwendeten Palladiumdrähte und Streifen von Palladiumblech wurden von der Firma Merck in Qualität „zur Analyse" bezogen.

In allen Fällen zeigte das Palladium anfangs eine starke sogenannte „frische" Emission, die erst nach mehreren Stunden andauernden Glühens bei Temperaturen bis zu 1200° C vollständig verschwand. Wir konnten die Natur der emittierten Ionen durch orientierende Versuche mittels Ablenkung im Magnetfeld schätzen. Bei der frischen Emission zeigten sich, wie gewöhnlich, nur Ionen von elektrischem Atomgewicht zwischen 20—40, wahrscheinlich Alkaliionen.

Nach Beseitigung der frischen Emission versuchten wir das Palladium auf verschiedene Weise zu aktivieren. Es gelang uns auch tatsächlich durch Glühen im Wasserstoff, oder Luft, bei Anwesenheit von Feuchtigkeit, und vor allem durch Überziehen des Palladiums mit einer unsichtbar dünnen Schicht einiger organischer Substanzen, wie z. B. Paraffin, die Emissionsfähigkeit wieder herzustellen. Die durch solche Aktivierung erzielte positive Emission war dem Charakter nach mit der ursprünglichen frischen Emission des Palladiums identisch.

Wir versuchten auch das Palladium mit elektrolytischem Wasserstoff zu aktivieren. Zu diesem Zweck wurde das Palladium als Kathode in einer sehr verdünnten wäßrigen Schwefelsäurelösung mit Stromstärken von etwa 0,1 Amp. einige Minuten lang behandelt. Danach zeigte das Palladium stets eine starke, mit der Zeit rasch abklingende positive Emission von sehr leichten Ionen, die unseren provisorischen Messungen entsprechend Protonen waren. Diese Emission hat einen explosiven Charakter: bereits ohne elektrisches Feld treten bei schwacher Temperaturerhöhung starke positive Ladungen auf; bei Zimmertemperatur genügt das Anlegen eines Feldes von etwa 100 Volt/cm um ebenfalls eine starke positive Emission hervorzurufen, die jedoch schon nach einigen Minuten verschwindet.

Außer Palladiumdraht und Blechstreifen haben wir die positive Emission von reinen Palladiumröhrchen und den sogenannten „Osmoröhrchen" untersucht. Die benutzten Röhrchen wurden uns von der Firma Heraeus, Hanau, in Dimensionen etwa 1,3 mm Durchmesser und etwa 0,18 mm Wandstärke, geliefert.

Die Versuchsanordnung ersieht man aus der Fig. 1. Das zu untersuchende Röhrchen Pd ist

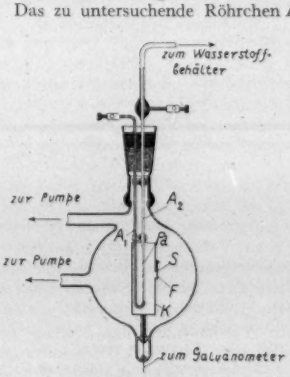


Fig. 1.

an einem Ende geschlossen und an den starken gebogenen Kupferdraht A_1 angeschweißt; am anderen Ende ist das Röhrchen offen an das Kupferröhrchen A_2 angelötet. Die beiden Klemmen dienen als Zuführungen für den Heizstrom. Das Osmo- bzw. Palladiumröhrchen Pd befindet sich in der Achse der zylindrischen Messingelektrode K, welche mit einem hochempfindlichen Galvanometer verbunden ist. Die Temperatur des glühenden Röhrchens wurde mittels eines Holborn-Kurlbaumschen Pyrometers optisch gemessen; zum Anvisieren diente die mit einem

magnetischen Verschluß S versehene Öffnung F. Alle übrigen Einzelheiten ersieht man ohne weiteres aus der Zeichnung. Die Grenze der Empfindlichkeit unserer Meßanordnung entspricht einer positiven Emission von $2 \cdot 10^{-12}$ Amp/cm² der emittierenden Oberfläche.

Bei jedem neu eingesetzten Röhrchen wurde vor allem die frische Emission im Hochvakuum bei etwa 10^{-4} mm Hg Druck geprüft, wobei das gleiche Vakuum auch im Innern des Röhrchens herrschte. Als Beispiel geben wir in der Fig. 2 die Abklingungskurve der frischen Emission eines Reinpalladiumröhrchens bei 1100° C

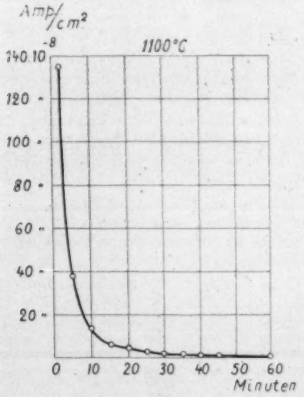


Fig. 2.

in der ersten Stunde des Glühens. Der Strom war bei etwa 100 Volt/cm gesättigt. Um diese frische Emission vollständig zu beseitigen mußten die Röhrchen bis zu 1200° C während etwa 30 Stunden geglüht werden.

Nach Verschwinden der frischen Emission untersuchten wir den Einfluß des durch die Wand des Röhrchens in das Vakuum diffundierenden Wasserstoffs, indem wir in das Innere des Röhrchens chemisch reinen und sorgfältig getrockneten Wasserstoff unter verschiedenen Drucken von etwa 1 mm bis 800 mm Hg einführten. Das Röhrchen selbst war dabei auf Temperaturen von 700° C bis 1200° C erhitzt. Der Diffusionsvorgang wurde durch kathetometrische Druckmessungen im Wasserstoffbehälter kontrolliert.

Alle unsere diesbezüglichen Versuche haben ergeben, daß sowohl Reinpalladiumröhrchen, als auch Osmoröhrchen nach sorgfältiger Beseitigung der frischen Emission beim Diffundieren des Wasserstoffs keine positive Emission zeigen.

Im Gegensatz hierzu beobachtete Richardson[1]) bei Diffusion von Wasserstoff durch Platinröhrchen eine deutliche Zusatzemission. Das Platin war jedoch bei seinen Versuchen nicht genügend ausgeglüht und besaß noch eine starke frische Emission, worauf Richardson selbst in seiner Publikation aufmerksam macht. Wir glauben daher, daß auch bei Platin nach vollständiger Beseitigung der frischen Emission keine positive Emission bei Hindurchdiffundieren des Wasserstoffs entstehen würde. Die von Richardson beobachtete zusätzliche Emission ist, unserer Meinung nach, durch chemische Wirkungen des diffundierenden Wasserstoffs auf die Verunreinigungen, die die frische Emission bewirken, verursacht.

1) Vgl. Hdb. d. Radiologie v. Marx, Bd. IV, 3. S. 211.

A. Eucken (Breslau), Chemische Konstanten und Dampfdruckkonstanten.

1. Eine Zeitlang schien es, als ob das Problem der absoluten Berechnung chemischer Gasgleichgewichte am besten angreifbar sei durch den Nernstschen Wärmesatz, also durch eine thermodynamische Überlegung, welche über den festen Aggregatzustand in der Nähe des absoluten Nullpunktes führt. Wenn auch keineswegs geleugnet werden soll, daß dieser Weg auch heute noch von größter prinzipieller Bedeutung ist, so ist seine Gangbarkeit doch an eine bestimmte Voraussetzung gebunden, die Annahme nämlich, daß die elementaren Bausteine des festen Körpers bei sehr tiefen, aber experimentell noch erreichbaren Temperaturen statistisch vollkommen eindeutig angeordnet sind. Diese Voraussetzung ist nun zweifellos keineswegs immer erfüllt; das nächstliegende Beispiel hierfür bietet bekanntlich ein amorpher Körper, d. h. eine unterkühlte Flüssigkeit. Aber auch bei kristallisierten Stoffen treten zweifellos statistisch mehrdeutige Anordnungen auf. Mit voller Sicherheit ist dies bereits beim gewöhnlichen Wasserstoff nachgewiesen, der normalerweise, d. h. bei einigermaßen rascher Abkühlung, bis zum absoluten Nullpunkt hinab (auch im festen und flüssigen Zustand) aus einer Mischung zweier Modifikationen besteht. Mit der Möglichkeit, daß auch bei anderen Stoffen etwas Ähnliches eintritt, muß daher unbedingt gerechnet werden. Nun sind freilich, worauf von verschiedenen Autoren entscheidender Wert gelegt wird, in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunktes statistisch mehrdeutige Zustände labil (Schottky bezeichnet sie als „eingefrorene Phasen"), doch muß demgegenüber hervorgehoben

werden, daß von vornherein nicht ohne weiteres häufig eine Aussage möglich ist, ob man bei tiefen Temperaturen einen wirklich stabilen Zustand mit einer statistisch eindeutigen Anordnung (im folgenden kurz als „Nernstscher Zustand" bezeichnet) oder eine labile „eingefrorene Phase" (mehrdeutige Anordnung) vor sich hat. Auf alle Fälle existiert kein rein thermodynamisches Kriterium für die Unterscheidung, z. B. ist sowohl monokliner, wie amorpher (flüssiger unterkühlter) Schwefel bei tiefer Temperatur (gegenüber der rhombischen Modifikation) labil; ersterer befindet sich wahrscheinlich im Nernstschen Zustand, letzterer sicherlich nicht. Ein besonders treffendes Beispiel bietet wiederum der Wasserstoff. Es hatte sich nämlich ergeben[1]) daß dieser Stoff offenbar die Schuld an besonders auffallenden systematischen Abweichungen vom Nernstschen Wärmesatz trägt, die (bei der üblichen Berechnungsart) bei einer Reihe gut untersuchter Gasgleichgewichte hervortraten, doch war es erst durch das Bekanntwerden des Vorhandenseins zweier H_2-Modifikationen und ihres Mischungsverhältnisses möglich, die hierdurch bedingte Abweichung vom Nernstschen Zustand zu verstehen und durch eine statistische Berechnung des entsprechenden Entropieanteils (Nullpunktsentropie) rechnerisch zu erfassen[2]). Zwar dürfen auf diese Weise die Verhältnisse beim Wasserstoff nicht als vollkommen geklärt gelten, doch waren auch bei anderen Stoffen auf Grund der erhaltenen Ergebnisse Abweichungen vom Nernstschen Zustand (endliche Werte der Nullpunktsentropie) wahrscheinlich; freilich ließ sich bisher noch nicht sicher angeben, um welche Stoffe es sich hierbei handelte. Ein Versuch, diese Lücke auszufüllen, bildet den Inhalt dieser Untersuchung.

2. Die anzuwendende Methode beruht auf folgender Überlegung:

Den Ausgangspunkt bildet die für die Gleichgewichtskonstante K_p gültige Gleichung:

$$R \log K_p = -\frac{q_0'}{T} + {}^*\Sigma c_{p_0} \log T + {}^*\Sigma \Phi_s + J_K \qquad (1)$$

in welcher q_0' die Wärmetönung der Reaktion beim absoluten Nullpunkt, c_{p_0} den von der Temperatur unabhängigen Anteil der Molwärmen der beteiligten Gase bedeutet, während Φ_s eine Abkürzung des die sog. Schwingungswärmen c_s enthaltenen Doppelintegrals $\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T c_s \, dT$ darstellt (die Bezeichnung ${}^*\Sigma$ soll andeuten, daß die Einzelgrößen für die Komponenten auf der linken Seite der Reaktionsgleichung mit positivem, die auf der rechten Seite mit negativem Vorzeichen einzusetzen sind). Die Konstante I_K, auf die es an erster Stelle ankommt, setzt sich nun ebenso wie die beiden vorangehenden Glieder der Gl. (1) aus Größen j_k zusammen:

$$J_K = {}^*\Sigma j_k, \qquad (2)$$

die nur von den einzelnen Komponenten im gasförmigen Zustand abhängen und als „wahre chemische Konstanten" bezeichnet werden mögen. Nach dem Nernstschen Wärmesatz dagegen hat man zu setzen:

$$J_K = {}^*\Sigma j_p, \qquad (2a)$$

in welcher j_p, die Dampfdruckkonstante, (thermodynamisch betrachtet) die Integrationskonstante der Dampfdruckformel:

$$R \log p = -\frac{l_0}{T} + c_{p_0} \log T + \Phi_s - \Phi_{\text{Kond.}} + j_p \qquad (3)$$

darstellt (l_0 Verdampfungswärme bei $T = 0$). j_p hängt nun nicht allein vom gasförmigen Zustand ab, sondern auch vom Kondensat, falls dieses sich nicht im Nernstschen Zustand befindet. Es kommt somit darauf an, j_k und j_p für die einzelnen Stoffe zu ermitteln und miteinander zu vergleichen. Findet man $j_k = j_p$, so hat man anzunehmen, daß sich der betr. Stoff bei tiefer Temperatur im Nernstschen Zustand befindet, tritt eine die Versuchsfehler übersteigende Abweichung auf, so hat man offenbar eine eingefrorene Phase vor sich.

Während j_p unmittelbar empirisch, durch eine numerische Auswertung der Gl. (3) gewonnen werden kann, gelangt man zu j_k zunächst nur durch eine statistische Berechnung, doch vermag man die Ergebnisse derselben durch einen Vergleich der gleichfalls empirisch zu ermittelnden Konstanten J_K mit dem aus Gl. (2) zu erhaltenden J_K-Werte sicherzustellen.

3. Ein Versuch einer statistischen Berechnung chemischer Gasgleichgewichte, die unmittelbar zur Kenntnis von j_k führt, ist wohl zuerst von O. Stern[1]), später von Ehrenfest und Trkal[2]) unternommen worden. Die von Stern für die Größen j_k gewonnenen Ausdrücke sind nach Ehrenfest und Trkal bei sämtlichen Molekeln, die gleichartige Atome enthalten, noch um ein Glied bzw. einen Faktor zu erweitern, welcher die sog. Symmetriezahl (s) enthält, da durch die Gleichheit verschiedener Atome Vertauschungsmöglichkeiten geschaffen werden, die eine Verminderung der statistisch wesentlichen

1) Eucken und Fried, Zeitschr. f. Phys. **29**, 36, 1924.
2) Fowler, Proc. Roy. Soc. **118**, 52, 1928.

1) Ann. d. Phys. **44**, 497, 1914.
2) Proc. Amsterdam **23**, 162, 1920; Ann. d. Phys. **65**, 609, 1921.

Realisierungsmöglichkeiten des betreffenden Makrozustandes zur Folge haben[1]). Weiterhin wies W. Schottky[2]) darauf hin, daß außerdem noch das sog. Quantengewicht g zu berücksichtigen ist; dasselbe wirkt in entgegengesetztem Sinne, wie die Symmetriezahl, da durch sie die Realisierungsmöglichkeiten des Makrozustandes erhöht werden. Das Quantengewicht g ist unmittelbar der Zahl der Einstellungsmöglichkeiten des Atoms in schwachen Magnetfeldern gleichzusetzen und ist daher aus der inneren Quantenzahl j zufolge der bekannten Formel $g = 2j + 1$ berechenbar. Insgesamt hat man nach den genannten Autoren für die chemische Konstante folgende Formeln zu verwenden:

Einatomige Molekeln:

$$j_k = \log\left[\left(\frac{2\pi}{N_L}\right)^{3/2} \frac{k^{5/2}}{h^3}\right] + \frac{3}{2}\log M + \log g\,. \quad (4)$$

Zweiatomige Molekeln und quasizweiatomige (völlig gestreckte) Molekeln:

$$j_k = \log\left[\left(\frac{2\pi}{N_L}\right)^{3/2} \frac{k^{5/2}}{h^3}\right] + \frac{3}{2}\log M + \log\frac{8\pi^2 \cdot I \cdot k}{h^2} + \log\frac{g}{s}\,. \quad (5)$$

Mehratomige Molekeln:

$$j_k = \log\left[\left(\frac{2\pi}{N_L}\right)^{3/2} \frac{k^{5/2}}{h^3}\right] + \frac{3}{2}\log M + \frac{3}{2}\log\frac{8\pi^2 \cdot k \cdot \bar{I}}{h^2} + \log\frac{g}{s}\,, \quad (6)$$

wobei k die Boltzmannsche Konstante, N_L die Loschmidtsche Zahl, h das Plancksche Wirkungsquantum, M das Molgewicht, I bzw. $\bar{I}$ das (mittlere) molekulare Trägheitsmoment bedeuten ($\bar{I} = \sqrt[3]{I_1 \cdot I_2 \cdot I_3}$).

Einsetzen der numerischen Werte für die universellen Konstanten führt dann zu den praktisch verwendbaren Ausdrücken:

Einatomige Molekeln:

$$j_k = -1{,}587 + 1{,}5\log M + \log g\,. \quad (4a)$$

Zweiatomige und quasizweiatomige Molekeln:

$$j_k = 36{,}815 + 1{,}5\log M + \log I + \log\frac{g}{s}\,. \quad (5a)$$

Mehratomige Molekeln:

$$j_k = 56{,}265 + 1{,}5\log M + \frac{3}{2}\log\bar{I} + \log\frac{g}{s}\,, \quad (6a)$$

falls man die in K_p auftretenden Gleichgewichtspartialdrucke in Atmosphären angibt.

1) Daß die Ergebnisse Ehrenfests und Trkals durch die neuere Quantenstatistik nicht wesentlich geändert werden, zeigten zuerst für einen Spezialfall (J_2) Gibson und Heitler (Zeitschr. f. Phys. **49**, 465, 1928) sowie kürzlich allgemein H. Ludloff (Zeitschr. f. Phys. **57**, 227, 1929).

2) Physik. Zeitschr. **22**, 1, 1921; **23**, 9, 448, 1922.

Durch Überlegungen, bei denen die neueren quantenmechanischen Erkenntnisse Anwendung fanden, gelangten kürzlich G. E. Gibson und W. Heitler[1]) zu prinzipiell den gleichen Formeln. Freilich sind dieselben streng genommen noch um ein Glied $\log z$ pro Atom zu vermehren, durch welches die Zahl z der verschiedenen Werte des Kerndralls des einzelnen Atoms berücksichtigt wird. Beschränkt man sich indessen auf homogene Gasgleichgewichte, so hebt sich dasselbe stets wieder fort, da ja die Zahl der gleichartigen Atome auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung in allen Fällen die gleiche ist. Die Frage ob diese Vereinfachung auch bei heterogenen Gleichgewichten eintritt, wird weiter unten diskutiert werden. Da bei den folgenden Betrachtungen zunächst nur homogene Gasgleichgewichte ins Auge gefaßt werden sollen, kann das Glied z vorläufig bei Seite gelassen werden.

4. Die außerordentlichen Fortschritte, welche die Bandenspektroskopie während der letzten Jahre erzielte, ermöglichen nun bei den meisten Gasen eine Aussage über das Quantengewicht g sowie eine Berechnung des Trägheitsmomentes I und damit auch eine solche der chemischen Konstanten j_k. Das Ergebnis einer derartigen Berechnung für diejenigen Gase, die an gut untersuchten Gleichgewichten beteiligt sind, enthält Tabelle I[2]).

Freilich beruhen die benutzten I-Werte nicht durchweg auf spektroskopischen Messungen. Diesbezügliche Angaben fehlen zunächst beim Cl_2 und Br_2. Die Lücke kann indessen ausgefüllt werden, wenn man die von Mecke angegebene Formel $\nu^2 \cdot r^5 = \text{const.}$ (ν intramolekulare Frequenz der Atome; r Kernabstand der Atome) auf die Reihe der Halogene anwendet, von denen das Trägheitsmoment beim F_2 und J_2 bekannt ist[3]). Zur Berechnung des Trägheitsmomentes des CO_2 und N_2O liegen von spektroskopischen Daten nur Messungen des Abstandes ultraroter Doppelbanden vor, die aber bekanntlich ziemlich un-

1) l. c.

2) Zwar hatten bereits andere Autoren verschiedenfach eine numerische Auswertung der Formeln (4) und (6) in einer Reihe von Fällen durchgeführt, doch waren die bisherigen Berechnungen weniger vollständig und z. T. nicht ganz fehlerfrei (z. B. bei R. Mecke, Fortschritte der Chemie usw. **20**, Heft 3, 1929). Vor allem wurde in der Regel zwischen j_p und j_k nicht scharf genug unterschieden. Vgl. hierzu auch Fußnote 2, S. 824 l.

3) Anmerkung bei der Korrektur: Dr. H. Ludloff macht mich freundlichst darauf aufmerksam, daß bei Anwendung der Gl. (5) auf Cl_2 und Br_2 vermutlich noch das Vorhandensein verschiedener Isotopen zu berücksichtigen sei. (Näheres in einer demnächst erscheinenden Arbeit Dr. Ludloffs.) Wie es indessen scheint, werden hierdurch die weiter unten mitgeteilten Ergebnisse und Schlußfolgerungen, namentlich beim Cl_2, nicht wesentlich geändert.

Tabelle I.

Chemische Konstanten j_k.

Substanz	g	s	$I \cdot 10^{40}$	j_k	Literatur betr. I
H_2 { b. hoh. Temp.	1	2	0,463	− 3,363	Rasetti, Phys. Rev. **34**, 370, 1929.
H_2 { b. tief. „	1	—	—	+ 0,772	
N_2	1	2	13,8	− 0,175	Rasetti, l. c.
O_2	3	2	19,15	+ 0,531	Rasetti, l. c.
Cl_2	1	2	{ 93 / 109	+ 1,258 / + 1,327 } ca. 1,30	s. Text
Br_2	1	2	329	+ 2,338	
J_2	1	2	742,6	+ 2,992	Loomis, Phys. Rev. **29**, 112, 1927.
HCl	1	1	2,656	− 0,419	Czerny, Zeitschr. f. Phys. **44**, 235, 1927.
HBr	1	1	3,314	+ 0,197	
HJ	1	1	4,309	+ 0,609	
CO	1	1	14,9	+ 0,159	Barker, Astrophys. Journ. **55**, 391 1922.
NO	2	1	16,55	+ 0,551	
CO_2	1	2	63,5	+ 0,782	Keesom u. de Smedt, Versl. Amsterd. **33**, Nr. 4, 1924; Mark u. Pohland, Zeitschr. Krist. **61**, 293, 1925; H. Krüner, Zeitschr. Krist. **63**, 274, 1926.
N_2O	1	2	52,0	+ 0,695	Keesom u. de Smedt, Versl. Amsterd. **33**, Nr. 4, 1924.
H_2O	1	2	1,525	− 1,878	H. Witt, Zeitschr. f. Phys. **28**, 249, 1924.
NH_3	1	3	2,98	− 1,654	R. M. Bagder und R. Mecke, Zeitschr. f. phys. Chem., Abt. B. **5**, 333, 1929.
CH_4	1	12	5,66	− 1,878	J. P. Cooley, Astrophys. Journ. **62**, 73, 1925.
H	2	—	—	− 1,287	
Cl	4	—	—	+ 1,320	
Br	4	—	—	+ 1,868	

scharfe Ergebnisse liefern. Doch ist in diesen Fällen der Abstand r der Atome auf Grund röntgenographischer Kristallgitterbestimmungen angebbar. Am unsichersten ist vielleicht das Trägheitsmoment beim H_2O. Die Schwierigkeit liegt in diesem Falle darin, daß eine exakte Auswertung der vorliegenden ultraroten Spektralbeobachtungen die allgemeine Lösung des Problems der Quantelung eines asymmetrischen Kreisels zur Voraussetzung hat, die indessen bisher noch nicht durchgeführt ist. Zur Berechnung der in der Tabelle angegebenen Zahl dienten die von Mecke[1]) benutzten, jedenfalls aber nur als provisorisch anzusehenden einfachen Ansätze, doch mußten die dortigen numerischen Werte Meckes für die Trägheitsmomente auf Grund der Beobachtungen Witts im langwelligen ultraroten Gebiet (Rotationsspektrum) noch ein wenig abgeändert werden. Etwas unsicher sind auch die Aussagen über das mittlere Trägheitsmoment des Methans, dessen ultrarotes Spektrum drei verschiedene Werte der einzelnen Trägheitsmomente anzuzeigen scheint. Da eine derartige Vielheit aber mit der neuerdings wieder sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnenden tetraedrischen Anordnung der H-Atome kaum vereinbar ist, wurde angenommen, daß tatsächlich sämtliche Trägheitsmomente einander gleich und derjenige Wert für dasselbe ($5{,}66 \cdot 10^{-40}$) zutreffend sei, der sich durch eine besonders deutlich ausgeprägte Feinstruktur der stärksten Bande geltend macht. Übrigens spricht zugunsten dieses Wertes auch der Umstand, daß er einen Abstand der H-Atome vom C-Atom liefert, der sehr nahe mit dem spektroskopisch recht sicher ermittelten Abstand der Atome in dem Radikal CH zusammenfällt.

Schließlich sei noch zu Tabelle I bemerkt, daß die chemische Konstante j_k des (gewöhnlichen) Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen, wo derselbe sich im quasi-einatomigen Zustand befindet $\left(c_v = \frac{3}{2} R\right)$ nicht ohne weiteres nach Gl. (3) bzw. (3a) zu berechnen ist, sondern daß infolge des Vorhandenseins zweier im Verhältnis 3 : 1 stehenden Modifikationen zu der Gleichung noch ein Glied im Betrage $+ \frac{3}{4} \log 3 = + 0{,}358$ hinzutritt, welches seinen Ursprung in dem Auftreten einer Mischungsentropie besitzt[1]).

1) l. c.

1) Vgl. hierzu W. Schottky, Thermodynamik, Berlin 1929, S. 249 und 271.

Tabelle II.

Integrationskonstanten J_K der Reaktionsisochore homogener Gasgleichgewichte.

Reaktion	J_K (empirisch) von	bis	$J_K = {}^*\Sigma j_k$	${}^*\Sigma(j_k H_2 + j_\rho)$
a) $3H_2 + N_2 = 2NH_3$	−6,94	−7,14	−6,96	−7,24
b) $2H_2 + O_2 = 2H_2O$	−2,35	−2,55	−2,44	−2,32
c) $H_2 + Cl_2 = 2HCl$	−0,92	−1,32	−1,23	−0,99
d) $H_2 + Br_2 = 2HBr$	−0,8	−1,7	−1,42	−1,28
e) $H_2 + J_2 = 2HJ$	−1,38	−1,62	−1,59	−2,09
f) $2NO = N_2 + O_2$	+0,65	+1,25	+0,75	+0,65
g) $2CO + O_2 = 2CO_2$	−0,55	−1,05	−0,72	−1,39
h) $H_2O + CO = H_2 + CO_2$	+0,75	+0,90	+0,86	+0,46
i) $4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$	−0,06	−0,34	+0,01	−0,51
k) $3H_2 + CO = CH_4 + H_2O$	−5,95	−6,55	−6,19	−6,25
l) $4H_2 + CO_2 = CH_4 + 2H_2O$	−6,75	−7,25	−7,04	−6,71
m) $2H = H_2$	+0,75	+1,15[1]	+0,789	—
n) $2Cl = Cl_2$	+1,25	+1,55[2]	+1,34	+0,98
o) $2Br = Br_2$	+1,36	+1,46[3]	+1,39	+1,18

5. Mit den in der Tabelle I angegebenen chemischen Konstanten sind nun nach Gl. (2) die Integrationskonstanten J_K für eine Reihe von Reaktionen berechnet worden, bei denen diese Größe auf Grund direkter Gleichgewichtsmessungen mittels Gl. (1) (unter Verwendung experimentell bestimmter Daten für q_0', c_{p_0} und c_ε) empirisch hinreichend sicher ermittelt werden konnte.

Man konstatiert in fast sämtlichen Fällen eine Übereinstimmung zwischen den empirisch ermittelten und nach (2) unter Verwendung der Ausdrücke (3) bis (5) berechneten Integrationskonstanten. Zu dem prinzipiell gleichen Ergebnis waren bereits Gibson und Heitler gelangt, doch handelte es sich bei diesen Autoren nur um einen einzelnen Fall (die f_2-Dissoziation in die Atome), während die Tabelle II die weitaus größere Anzahl der bisher genauer untersuchten Gasgleichgewichte enthält, soweit sie für eine Berechnung zur Zeit überhaupt in Frage kommen. Das Problem der absoluten Berechnung homogener Gasgleichgewichte darf hiermit wohl als definitiv gelöst angesehen werden.

6. Da hiernach die Formeln (4) bis (6) als empirisch hinreichend gesichert gelten können, steht nichts mehr im Wege, die von ihnen gelieferten j_k-Werte, wie oben ausgeführt, zu einem Vergleich mit den empirisch aus (3) erhaltenen j_ρ-Werten zu benutzen, um festzustellen, welche Stoffe bei tiefen Temperaturen Abweichungen vom Nernstschen Zustand zeigen.

Für eine Anzahl der in Tabelle I angeführten Stoffe wurden nun die j_ρ-Werte in der oben angedeuteten Weise neu ermittelt, da in den letzten Jahren die zur Berechnung erforderlichen Daten, insbesondere die spezifischen Wärmen der Kondensate bei tiefen Temperaturen, wesentlich vermehrt wurden und daher an Sicherheit gewonnen haben. Die Ergebnisse sind in der dritten Spalte der Tabelle III wiedergegeben[1]), während Spalte 2 die von Eucken, Karwat und Fried[2]) im Jahre 1924 veröffentlichten Werte enthält.

Die neuen j_ρ-Werte beim N_2, O_2, CO, HCl, NH_3 und CH_4 beruhen auf Messungen der spezifischen Wärme der Kondensate, die bis 10° abs. hinabreichen und von K. Clusius[3]) ausgeführt wurden. Trotzdem liegen bei den drei erstgenannten Gasen die neuen j_ρ-Werte noch innerhalb der 1924 angegebenen Fehlergrenze. Es zeigt sich somit, daß die damalige Kritik F. Simons[4]), der unsere Art der Extrapolation der spezifischen Wärmen für unrichtig oder wenigstens für äußerst unzuverlässig hielt, in diesen Fällen unzutreffend war. Beim HCl war der 1924 angegebene j_ρ-Wert durch einen Rechenfehler entstellt; der aus den damaligen Unterlagen richtig zu berechnende Wert ist in Klammern angegeben. Die damalige Extrapolation der spezifischen Wärme nach tiefen Temperaturen erwies sich jedenfalls auch hier als richtig. Da-

1) Nach K. Wohl, Zeitschr. f. Elektrochem. **30**, 49, 1924 (korrigiert auf die Wärmetönung $q_0' = 100$ kcal).

2) Nach K. Wohl und W. Kadow, Zeitschr. f. phys. Chem. **118**, 465, 1925. Der dort angegebene Wert (1,321) muß noch um etwa 0,1 Einheiten erhöht werden, da die Autoren einen etwas zu niedrigen Wert für die charakteristische Temperatur der atomaren Schwingung in der Cl_2-Molekel benutzten.

3) K_ρ nach Bodenstein und Cramer, Zeitschr. f. Elektrochem. **22**, 337, 1916.

1) Einzelheiten über die Berechnung werden an anderer Stelle mitgeteilt werden. Die von Kl. Clusius und W. Teske durchgeführte Neuermittlung des j_ρ-Wertes des Kohlenoxydes wird demnächst in der Zeitschr. f. phys. Chemie veröffentlicht werden.

2) Zeitschr. f. Phys. **29**, 1, 1924.

3) Zeitschr. f. phys. Chem. Abt. B, **3**, 41, 1929.

4) Zeitschr. f. Phys. **31**, 224, 1925.

Tabelle III.

j_p- und j_k-Werte.

Substanz	j_p 1924	j_p 1929	j_k
H_2 b. hoh. Temp.	— 3,685 ± 0,03		— 3,363
H_2 b. tief. „	— 1,09 ± 0,02		— 0,772
N_2	— 0,11 ± 0,05	— 0,159 ± 0,03	— 0,175
O_2	+ 0,540 ± 0,05	+ 0,546 ± 0,03	+ 0,531
		+ 0,555[1])	
Cl_2	+ 1,51 ± 0,16	+ 1,664 ± 0,08	+ 1,30
Br_2	+ 2,546 ± 0,10	+ 2,59 ± 0,10[2])	+ 2,338
J_2	+ 3,124 ± 0,07	+ 3,078 ± 0,05	+ 2,992
HCl	— 0,335 ± 0,04	— 0,355 + 0,05	— 0,419
	(— 0,263 ± 0,04)	— 0,450[3])	
HBr	+ 0,53 ± 0,07	+ 0,238[4])	+ 0,197
HJ	+ 0,90 ± 0,15	+ 0,650[5])	+ 0,609
CO	— 0,05 ± 0,08	— 0,066 ± 0,05	+ 0,159
NO	+ 0,52 ± 0,06		+ 0,551
CO_2	+ 0,91 ± 0,06	+ 0,90 ± 0,04	+ 0,782
H_2O	— 1,935 ± 0,025		— 1,878
NH_3	— 1,415 ± 0,06	— 1,50 ± 0,04	— 1,654
CH_4	— 2,30 ± 0,08	— 1,971 ± 0,05	— 1,878

1) W. F. Giauque und H. L. Johnston, Journ. Am. Chem. Soc. **51**, 2300, 1929. Die Bemerkung dieser Autoren, daß die Übereinstimmung ihres kürzlich erhaltenen Ergebnisses mit dem von uns im Jahre 1924 erhaltenen nur auf einem Zufall beruhe, müssen wir als unzutreffend bezeichnen. Daß sich kleine zufällige Fehler in ihrer Gesamtwirkung häufig weitgehend kompensieren, entspricht durchaus den allgemeinen Fehlergesetzen. In einzelnen Fällen ist diese Kompensation sogar durchaus natürlich, z. B. findet man bei Anwesenheit kleiner Verunreinigungen in der Regel eine etwas zu hohe spez. Wärme unterhalb eines Umwandlungspunktes, dafür aber einen kleineren Wert der Umwandlungswärme, doch wird die Änderung des gesamten Energieinhaltes innerhalb eines größeren Temperaturintervalles hierdurch nur unbedeutend beeinträchtigt. Auf alle Fälle erscheint uns auch heute noch beim Sauerstoff das damals bereits vorhandene Beobachtungsmaterial bei sachgemäßer kritischer Sichtung durchaus ausreichend für eine exakte Berechnung.

2) Die größte Unsicherheit bei der Ermittlung des Dampfdruckkonstanten des Br_2 beruht momentan auf der starken Divergenz der Angaben verschiedener Autoren hinsichtlich der Größe der Schmelzwärme. Während Regnault den Wert 2580, Finkelstein (auf Grund von Messungen der Gefrierpunktserniedrigung) 2700 cal (pro Mol) findet, leiten Scheffer und Voogd (Rec. Pays Bas **45**, 216, 1926) aus ihren Dampfdruckmessungen an flüssigem und festem Br_2 den Wert 3100 cal ab.

Mittels einer relativ einfachen, rasch zusammengestellten Apparatur führten wir daraufhin einige provisorische kalorimetrische Kontrollmessungen aus. Das Ergebnis derselben besteht in einer recht guten Bestätigung des Regnaultschen Wertes.

3) W. F. Giauque und R. Wiebe, Journ. Am. Chem. Soc. **50**, 101, 1928.

4) W. F. Giauque und R. Wiebe, Journ. Am. Chem. Soc. **50**, 2193, 1928.

5) W. F. Giauque und R. Wiebe, Journ. Am. Chem. Soc. **51**, 1441, 1929.

gegen fanden Giauque und Wiebe bei höheren Temperaturen einen merklich anderen Verlauf der Molwärmen (derselbe liegt zum Teil 5 Proz. unter den von uns benutzten Karwatschen Messungen), wodurch sich der nicht unerheblich tiefere j_p-Wert Giauque und Wiebes erklärt. Indessen konnte K. Clusius die Angaben dieser Autoren nicht bestätigen; vielmehr verläuft die von ihm gefundene c_p-T-Kurve erheblich näher der Karwatschen, wenn auch etwas tiefer als diese. Beim NH_3 war unser früherer Wert durch einen Fehler der Schmelzwärme entstellt, worauf bereits Eucken und Donath hinwiesen[1]). Nur beim Methan bereitete die Ausdehnung der Messung der spezifischen Wärme bis 10^0 abs. eine Überraschung, indem bei 20^0 ein Umwandlungspunkt auftrat, dessen Wärmetönung sich j_p um 0,34 Einheiten gegen den früheren Wert verschiebt. Es sei indessen ausdrücklich betont, daß wir von vornherein in einzelnen Fällen mit der Möglichkeit rechneten[2]), durch die Extrapolation der spezifischen Wärmen nach tiefen Temperaturen einen größeren Fehler zu begehen, während F. Simon den Standpunkt vertrat, daß unsere Extrapolation in sämtlichen oder wenigstens in der Mehrzahl der Fälle unzuverlässig gewesen sei[3]). Schließlich bestehen

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **124**, 201, 1926.

2) Vgl. Zeitschr. f. Phys. **32**, 153 (oben), 1925.

3) Übrigens behält der frühere j_p-Wert für die oberhalb 20^0 stabile CH_4-Modifikation im wesentlichen seine Gültigkeit, da die Unsicherheit bei der Extrapolation der spez. Wärme (unter Annahme eines normalen Verlaufs derselben) hier nicht mehr erheblich ins Gewicht fällt.

noch merkliche Abweichungen zwischen den neuen und alten j_p-Werten beim HBr und HJ. Dieselben sind bedingt durch einen recht erheblichen (bis 10 Proz. reichenden) Unterschied zwischen den Ergebnissen Karwats einerseits und Giauque und Wiebes andererseits für die spezifischen Wärmen und Umwandlungswärmen. Diese Fälle bedürfen noch einer Nachprüfung. Da die Ergebnisse Karwats in zwei Fällen, nämlich beim HCl und NH_3, bis etwa 120° abs. auf 1 bis 2 Proz. genau bestätigt wurden, ist es vorläufig schwer verständlich, warum dieselben im gleichen Temperaturgebiet beim HBr und HJ um etwa 10 Proz. fehlerhaft sein sollten[1]).

7. Wie nun Tabelle III lehrt, besteht bei der Mehrzahl der Stoffe und zwar beim N_2, O_2, HCl, HBr, HJ, NO innerhalb der angegebenen (mittleren) Fehlergrenzen Übereinstimmung zwischen j_k und j_p[2]). Hier befinden sich somit die Kondensate bei tiefen Temperaturen tatsächlich im Nernstschen Zustande. Bei einer Reihe von Substanzen: NH_3, H_2O, J_2, CO_2, CH_4 ist der Unterschied etwas, aber nicht sehr erheblich größer als der geschätzte Fehler. Meistens wird man wohl auch hier annehmen dürfen, daß in Wirklichkeit j_p mit j_k zusammenfällt. Immerhin muß durchaus mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß ein Unterschied von der gefundenen Größenordnung reell ist. Mit einigem Vorbehalt möchte ich die Vermutung aussprechen, daß letzteres beim NH_3, J_2 und CO_2 der Fall ist.

1) Eine Erklärungsmöglichkeit besteht höchstens in der Annahme, daß die Halogenwasserstoffe HBr und HJ gegenüber den anderen kondensierten Gasen ein abnorm kleines Wärmeleitvermögen besitzen, sodaß dort der Wärmeausgleich stärker behindert und damit die Wärmeverluste infolge Überhitzung bei der von Karwat benutzten elektrischen Außenheizung ungewöhnlich groß waren.

2) Giauque und dessen Mitarbeiter benutzen Gl. (5) für j_p und erblicken in einer Bestätigung derselben ohne weiteres einen Beweis für die Richtigkeit des Nernstschen Wärmesatzes. Diese Auffassung ist aber nur dann berechtigt, wenn der Beweis erbracht ist, daß j_k durch Gl. (5) bzw. (6) richtig dargestellt wird; nur dann ist nämlich die eigentliche Forderung des Wärmesatzes: $j_p = j_k$ erfüllt. Zwar herrschte bereits seit einigen Jahren die Überzeugung, daß die Gleichungen (5) und (6) zutreffend seien, doch fehlte bisher ein sicherer empirischer Nachweis hierfür. Erst im Jahre 1920 erhielt ja die ursprüngliche Sackur-Stern-Tetrodesche Formel das Zusatzglied $-\log s$, im Jahre 1921 das Zusatzglied $+\log g$. Es wäre an sich durchaus denkbar gewesen, daß noch ein weiteres Glied noch hinzuzunehmen ist, also die Gleichung in der vorliegenden Gestalt noch unvollständig ist. In diesem Falle wäre in der Feststellung, daß Gl. (5) (in der vorliegenden Gestalt) zufällig einmal j_p richtig wiedergibt, keineswegs eine Bestätigung des Nernstschen Satzes zu erblicken gewesen.

Es bleiben nun noch übrig die Substanzen Cl_2 und CO[1]). Bei ihnen übersteigt die Differenz $j_p - j_k$ die Größe der Fehlergrenze erheblich[2]), so daß man sie mit sehr großer Wahrscheinlichkeit als reell ansehen muß. Zur Sicherung dieses Befundes wurden noch einmal die für J_K erhaltenen Ergebnisse herangezogen, d. h. es wurde in Gl. (2) bei sämtlichen Stoffen an Stelle von j_k der gefundene j_p-Wert eingesetzt, nur beim Wasserstoff, bei welchem ja kein Zweifel an der Richtigkeit des Werts $j_k = -3{,}363$ bestehen kann, wurde dieser beibehalten. Es zeigt sich, daß in den meisten Fällen eine Verschlechterung der Übereinstimmung mit dem empirischen J_K-Wert eintritt; besonders groß (jedenfalls außerhalb des Bereichs der Versuchsfehler fallend) ist die Diskrepanz gerade bei denjenigen Reaktionen, an denen Chlor und Kohlenoxyd beteiligt sind.

8. Bevor der Versuch einer theoretischen Diskussion gemacht wird, mögen noch einige heterogene Gleichgewichte besprochen werden[3]). Vorausgesetzt, daß (entsprechend der Forderung Nernsts) bei sämtlichen Bodenkörpern die Nullpunktsentropie den Wert Null besitzt, sollte Gl. (2) anwendbar sein, wenn man in derselben nur die lediglich als Gase anwesenden Stoffe berücksichtigt. Wie Tabelle IV lehrt, ist diese Forderung in einer Reihe von Fällen befriedigend erfüllt, dagegen begegnet man in anderen Fällen Abweichungen, die offenbar die Größe der Versuchsfehler übersteigen. Besonders groß ist der Unterschied bei sämtlichen Reaktionen vom Typ: Metall + Halogen = Metallhalogenid, und zwar gewinnt man den Eindruck, als ob er hier durchweg von der Größe 0,6 (log 4) sei[4]). Aber auch dem festen Kohlenstoff scheint eine endliche Nullpunktsentropie S_0 zuzukommen; jedenfalls wird bei den beiden (durchaus voneinander unabhängigen) Reaktionen a) und b) die Diskrepanz zwischen J_K beob. und J_K ber. zum Verschwinden gebracht, wenn man $S_0 = R \log 2$ setzt, also den festen Kohlenstoff in Gl. (2) mit einem j_k-Wert von $\log 2 = 0{,}3$ berücksichtigt.

9. Der Befund, daß j_p bei den Gasen Stickstoff und Methan j_k sehr nahe gleich ist, ist

1) Beim Br_2, bei welchem nach Tabelle III gleichfalls ein beträchtlicher Unterschied zwischen j_k und j_p besteht, wird eine weitgehende Annäherung beider Größen erreicht, falls man den Isotopieeffekt berücksichtigt.

2) Hierzu kommt noch die oberhalb 20° stabile Modifikation des CH_4.

3) Die Bearbeitung des gesamten vorhandenen Materials, soweit es für den vorliegenden Zweck verwertbar ist, soll in einer späteren Untersuchung vorgenommen werden.

4) Nur im Falle der Bildung des Bleibromids, der einer Nachprüfung bedarf, ergibt sich ein merklich kleinerer Wert.

Tabelle IV.

Integrationskonstante J_K der Reaktionsisochore einiger heterogener Reaktionen.

Reaktion	$^*\Sigma j_k$	J_K empir	Literatur betr. J_K
a) $2\,CO = C_{fest} + CO_2$	— 0,46	— 0,68 bis — 1,03	Nähere Angaben bei Eucken u. Fried, l. c.
b) $C_{fest} + 2\,H_2 = CH_4$	— 4,84	— 4,20 bis — 4,70	
c) $2\,Hg + O_2 = 2\,HgO$	+ 4,25	+ 4,14 bis + 4,50	
d) $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$	— 1,88	— 1,85 bis — 2,15	
e) $CuSO_4 + H_2O = CuSO_4H_2O$		— 1,99 bis — 2,23	
f) $H_2 + HgO = Hg + H_2O_{fest}$	— 3,36	— 3,34 bis — 3,54	F. Fried, Zeitschr. f. phys. Chem. **123**, 406, 1926. K. Jellinek, Lehrb. d. phys. Chem. **3**, 329 f., 1929. (Die dort angegebenen aus Schmelzketten gewonnenen Werte wurden nicht berücksichtigt, da sie erheblich unsicherer sein dürften als die nach den anderen Methoden erhaltenen.)
g) $2\,Ag + Cl_2 = 2\,AgCl$	+ 1,30	+ 1,95 bis + 2,35	
h) $Pb + Cl_2 = PbCl_2$		+ 1,75 bis + 2,25	
i) $Pb + Br_2 = PbBr_2$	+ 2,348	+ 2,45 bis + 2,80	
k) $2\,Ag + J_2 = 2\,AgJ$		+ 3,73	
l) $Pb + J_2 = PbJ_2$	+ 3,00	+ 3,59	
m) $2\,Cu + J_2 = Cu_2J_2$		+ 3,47	

zunächst überraschend. Eher sollte man hier ein analoges Verhalten wie beim Wasserstoff erwarten, da zweifellos ein Kerndrall der Atome vorhanden ist, der auch hier zum Auftreten verschiedener Molekülmodifikationen Anlaß gibt. Nun liegen freilich die Verhältnisse bei den beiden genannten Stoffen insofern (quantitativ) etwas anders als beim Wasserstoff, indem bei ihnen das einzelne Rotationsquant klein ist gegenüber den bei der Verdampfung und der Kristallisation in Erscheinung tretenden Energieänderungen, während beim Wasserstoff das umgekehrte der Fall ist. Man kann sich also wohl vorstellen, daß hier bei der Kondensation und bei der Erstarrung sämtliche Molekeln in den energieärmsten (rotationslosen) Zustand gewissermaßen hineingezwungen werden, womit das Verschwinden der Nullpunktsentropie und damit auch die Gleichheit von j_p und j_k zunächst erklärt erscheint. Indessen ist hierbei noch eine Schwierigkeit zu überwinden. Streng genommen wird man jetzt das bereits oben erwähnte Glied $\log z$, welches den Einstellmöglichkeiten der Kerndralls Rechnung trägt, nicht vernachlässigen dürfen, d. h. man müßte für die chemische Konstante den Ausdruck (4), speziell beim Stickstoff, noch um das Glied $+ \log z^2$ ergänzen. Infolgedessen müßte auch die Dampfdruckkonstante um diesen Betrag, der mindestens von der Größe 0,6 ist (falls man dort $z = 2$ setzt), zu vergrößern sein, falls sich der kondensierte Stickstoff wirklich im Nernstschen Zustand befindet. Der tatsächlich gefundene Wert für die Dampfdruckkonstante beweist nun offenbar, daß das Glied z^2 bei der Kondensation nicht in Erscheinung tritt, also in gleicher Weise im Gase wie im Kondensat wirksam ist. Der Kerndrall muß also die Verschiedenheit seiner Einstellungen auch im festen Körper beibehalten, obgleich sich die Molekeln in bezug auf die Rotationen im energieärmsten Zustand befinden. Diese Konsequenz scheint zunächst vom Standpunkt der Quantenmechanik unzulässig, nach der die resultierende Eigenfunktion auf alle Fälle antisymmetrisch sein muß. Aber es ist zu bedenken, worauf mich Dr. H. Ludloff freundlichst hinwies, daß dies nur im Gaszustand durch eine Kompensation von seiten der Rotationsfreiheitsgrade erreicht werden kann, während im festen Zustand noch die Möglichkeit besteht, das Vorhandensein anderer Freiheitsgrade anzunehmen, welche hier an Stelle der Rotationen die Kompensation der Kerneigenfunktionen bewirken. Streng genommen befinden sich hiernach also fester Stickstoff und festes Methan noch nicht in der Nähe des Nernstschen Zustandes; es ist zwar durchaus denkbar, daß derselbe sich schließlich bei den allertiefsten Temperaturen einstellt, doch liegen dieselben entsprechend den überaus geringen Energieunterschieden der Atome mit verschiedenem Kernspin nur wenige millionstel Grade oberhalb des absoluten Nullpunktes.

Sehr bemerkenswert ist nun, daß bei einer Anzahl heterogener Reaktionen, bei denen ein Halogen die einzige gasförmige Komponente bildet, tatsächlich die Differenz + 0,6 zwischen j_p und j_k auftritt. Es gewinnt also den Anschein, als ob wir hier Fälle vor uns hätten, bei denen sich die Bodenkörper tatsächlich im echten Nernstschen Zustand befinden, bei denen auch der Kerndrall die Vielheit seiner Einstellungsmöglichkeiten verloren hat, und zwar (im Gegensatz zum Stickstoff und Methan) bereits bei endlichen Temperaturen.

Eine plausible Erklärungsmöglichkeit für den bei CO erhaltenen Unterschied zwischen j_p und j_k habe ich bisher noch nicht aufzufinden vermocht. Doch sei darauf hingewiesen, daß man auf alle Fälle die bisher zwischen + 10° und 61,5° abs. untersuchte CO-Modifikation (im

Gegensatz zu der entsprechenden N_2-Modifikation) als eine „eingefrorne Phase" anzusprechen hat, auch wenn sich unterhalb 10° noch ein weiterer Umwandlungspunkt befindet, was immerhin denkbar, wenn auch wenig wahrscheinlich ist[1]).

Zum Schluß möchte ich mit Dank hervorheben, daß die mühsamen thermodynamischen Berechnungen der in Tabelle III wiedergegebenen Dampfdruckkonstanten von Dipl. Ing. H. Woitinek ausgeführt wurden. Besonderen Dank schulde ich ferner den Herren Reiche, Ludloff und Clusius, mit denen ich Gelegenheit hatte, die hier mitgeteilten Ergebnisse eingehend zu diskutieren.

Diskussion.

Herr R. Mecke (Bonn): Zu den Ausführungen von Herrn Eucken möchte ich bemerken, daß für die Erklärung der erwähnten Abweichungen eine etwaige Ungenauigkeit in der spektroskopischen Bestimmung der Trägheitsmomente nicht in Betracht kommen dürfte. Wir können heute die fraglichen Trägheitsmomente recht genau bestimmen und sei es — wie in den Fällen von CO_2, CH_4, Br_2 — auch nur durch Schätzung. Da für den Wert der chemischen Konstante nur der Logarithmus von J in Betracht kommt, so würde erst ein Fehler von 25 Proz.(!) Einfluß auf die erste Dezimalstelle haben. Ich habe selbst kürzlich in meinem Buch über Bandenspektra und ihre Bedeutung für die Chemie eine ähnliche Zusammenstellung — hauptsächlich unter Verwendung des von Eucken, Karwat und Fried zusammengestellten Zahlenmaterials — unter etwas anderm Gesichtspunkte vorgenommen. Auch mir fielen die Abweichungen, die außerhalb der Fehlerquellen zu liegen scheinen, auf, besonders aber die Tatsache, daß verschiedene Reaktionen verschiedene Konstanten brachten. Die Notwendigkeit der Einführung des statistischen Gewichtes und der Symmetriezahl in die Formel für die chemische Konstante geht aber aus diesen Zusammenstellungen mit Sicherheit hervor, da sonst noch viel mehr und viel stärkere Abweichungen auftreten würden.

1) Die Verhältnisse würden hier ebenso liegen wie bei der oberhalb 20° stabilen CH_4-Modifikation.

H. Gerdien und W. Jubitz (Berlin), Über eine Apparatur zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung fester Körper bei hohen Temperaturen.

Messungen der thermischen Ausdehnung sind bisher nur in den Gebieten niederer, gewöhnlicher und mittlerer Temperaturen ausgeführt worden. Die Entwicklung der Technik erfordert, derartige Messungen auch bis in das Gebiet hoher Temperaturen zu erstrecken. Wir haben im Forschungslaboratorium der Siemenswerke eine Meßapparatur für diesen Zweck entwickelt, deren Grundgedanken folgende sind[1]). Der Prüfstab mit planparallelen Endflächen liegt am besten nur in seiner Mitte unterstützt innerhalb eines horizontalen Rohrofens. Seine Temperatur wird in bekannter Weise mittels in Bohrungen eingeführter Thermoelemente oder durch Anvisieren des Bodens einer Bohrung pyrometrisch gemessen. Seine Länge wird mittels zweier Taster bestimmt, welche ihn intermittierend für kurze Zeit an den Enden berühren und danach sofort wieder zurückgezogen werden. Die Taster befinden sich in ihrer Längsrichtung leicht verschiebbar innerhalb wassergekühlter Hülsen und werden durch eine einstellbare Federkraft vorgezogen. Beim Berühren des Prüfstabes werden sie entgegen dieser Federkraft um eine sehr kleine Länge innerhalb der Hülsen, die sich weiter vorbewegen, verschoben. Der Ofen ist an beiden Enden für gewöhnlich durch zwei Klappen verschlossen, die den Austritt der Strahlung aus seinem Innern verhindern. Diese Klappen werden für die kurze Zeit des Tastens weggeschwenkt und geben so den Weg für die Taster frei, um sich unmittelbar nach dem Zurückziehen der Taster wieder vor die Ofenöffnungen zu legen.

Um nun die Lage der beiderseitigen Taster in der Berührungsstellung zu fixieren, wird folgendes Verfahren benutzt: Jeder Taster ist an seinem dem Ofen abgewendeten Ende mit einem seitlich hervorspringenden Mitnehmer versehen, der sich bei der Vorwärtsbewegung gegen einen kleinen, schleppzeigerartigen Reiter anlegt und diesen mitnimmt bis zu seiner Endstellung beim Berühren des Probestabes. Der Reiter ist als Schleifkontakt ausgebildet und schleift gegen das Ende seiner Bewegung hin über ein kurzes Stück eines stromdurchflossenen Schleifdrahtes. Läßt man durch die auf beiden Seiten vorhandenen hintereinander geschalteten Schleifdrähte einen konstant gehaltenen Gleichstrom fließen, so gibt die an den Schleifkontakten abgegriffene

1) Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur wird demnächst in den Wissenschaftlichen Veröffentlichungen aus dem Siemenskonzern, Band VIII, Heft 2 und in der Zeitschr. f. techn. Phys. erscheinen.

spannungsdifferenz ein Maß für die Länge des Prüfstabes, ihre bei veränderter Temperatur veränderte Größe ein Maß für die Längenänderungen des Prüfstabes. Die elektrische Messung kann entweder direkt mittels eines Millivoltmeters oder auch bei höheren Ansprüchen an Empfindlichkeit mittels eines empfindlichen Nullinstrumentes durch Kompensation vorgenommen werden. Für Zwecke der Eichung sind die Schleifdrähte beiderseits mikrometrisch verschiebbar angeordnet. Außerdem kann zur Eichung das Durchmessen der thermischen Ausdehnung eines Normalstabes von bekanntem Ausdehnungskoeffizienten (Silber) benutzt werden. Die Reiter werden jedesmal nach Beendigung der elektrischen Messung durch einen besonderen Kurbelmechanismus wieder in ihre Anfangslage zurückgeschoben.

Um eine möglichst geringe Fehlergrenze zu erreichen, sind sowohl die eigentlichen Taster, als auch die die beiden Meßeinrichtungen unterhalb des Ofens verbindende Basiskonstruktion aus Invarstahl hergestellt. Die Messung selbst läßt sich bequem bis auf etwa $1\,\mu$ in der Längenänderung genau ausführen. Der durch Temperaturerhöhung der Taster während der sehr kurzseitigen Einführung in den Ofen und der Berührungszeit entstehende Fehler läßt sich durch ein von rückwärts in den hohlen Taster eingeführtes Thermoelement, welches in die Rückseite der berührenden Oberfläche des Tasters eingelötet ist, überwachen. Für die durch einen Kurbelmechanismus bewegte Einführung der Taster in den Ofen wird etwa eine Sekunde beansprucht. Die Dauer der Berührung ist etwa 0,1 Sekunde. Das aus den wassergekühlten Hülsen hervorragende Ende des Tasters ist etwa 1 mm lang, so daß der durch Ausstrahlung und Berührung bewirkte Temperaturanstieg des Tasterendes nur zu äußerst geringfügigen Fehlern Anlaß geben kann. Auch die Fehler, welche durch die Abkühlung der Enden des Probestabes entstehen können, lassen sich leicht kontrollieren. Selbst bei Temperaturen des Probestabes oberhalb 2000° C haben wir unmittelbar nach Entfernen des Tasters keine pyrometrisch wahrnehmbare Temperaturerniedrigung der Stabenden bei Probestäben aus schlecht wärmeleitenden Materialien feststellen können. Es ist bereits eine große Reihe von Messungen mittels des Apparates durchgeführt worden, über die an anderer Stelle eingehend berichtet werden wird. Der Apparat eignet sich auch dazu, langsam verlaufende Längenänderungen bei hoher Temperatur (Sinterungsvorgänge) zu verfolgen. Es läßt sich zu diesem Zweck das Meßverfahren leicht in ein registrierendes verwandeln.

W. Meißner u. H. Scheffers (Berlin), Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. IV. Elektrischer Widerstand von Gold in magnetischen Feldern bei tiefen Temperaturen. Bemerkungen zur Arbeit Kapitzas über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit in starken Magnetfeldern. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) (Auszugsweise vorgetragen von W. Meißner.)

Der Einfluß von magnetischen Feldern auf den elektrischen Widerstand von Metallen ist in letzter Zeit von Kapitza[1]) eingehend untersucht worden. Es ist ihm gelungen, magnetische Felder bis zu 300 000 Gauß für die Zeit von etwa $^1/_{100}$ Sekunde herzustellen und Messungen während dieser Zeit auszuführen. Kapitza hat aus seinen Ergebnissen eine Reihe von Schlußfolgerungen gezogen und kommt dabei unter anderem (S. 356 seiner Arbeit) auch zu dem Resultat, daß es wichtig wäre, die Widerstandszunahme im Magnetfeld an sehr reinen Metallen bei tiefen Temperaturen zu bestimmen. Über derartige Messungen und die Schlüsse, die sich aus ihnen ziehen lassen, auch betreffs der Untersuchungen Kapitzas, ist im folgenden berichtet.

1. Experimentelles.

Wir haben drei Goldwiderstände in magnetischen Feldern bis zu 13 000 Gauß und bei Temperaturen zwischen etwa 1,3 und 78,5° abs. untersucht. Zwei von den Goldwiderständen *Au* 5 und *Au* 11 waren Goldeinkristalle, die von dem einen von uns schon früher in tiefen Temperaturen auf den Widerstand geprüft wurden[2]). Der dritte Widerstand, ein gezogener Draht, ist aus dem *Au* II hergestellt, das Jaeger und Diesselhorst[3]) bei ihren Messungen benutzten, und das auch Grüneisen und Goens[4]) auf elektrische

Tabelle I. Benutzte Goldwiderstände.

T	Draht *Au* II $D = 0{,}3$ mm $L = 4{,}9$ cm	Stab *Au* 5 $D = 0{,}4$ mm $L = 5$ cm	Stab *Au* 11 $D = 2{,}8$ mm $L = 3{,}5$ cm
	$R:R_0$	$R:R_0$	$R:R_0$
273,20	1	1	1
78,5	0,2503	0,2175	0,2175
20,4	$44{,}3 \cdot 10^{-3}$	$6{,}89 \cdot 10^{-3}$	$6{,}01 \cdot 10^{-3}$
4,21	$35{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}02 \cdot 10^{-3}$	$0{,}286 \cdot 10^{-3}$
1,30	$34{,}8 \cdot 10^{-3}$	$1{,}01 \cdot 10^{-3}$	$0{,}286 \cdot 10^{-3}$
	R_0	R_0	R_0
273,20	$8{,}434 \cdot 10^{-3}\,\Omega$	$6{,}044 \cdot 10^{-3}\,\Omega$	$2{,}466 \cdot 10^{-4}\,\Omega$

1) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. A **123**, 292 bis 372, 1929.
2) W. Meißner, Physik. Zeitschr. **27**, 725, 1926.
3) Jaeger u. Diesselhorst, Wiss. Abhdlg. d. PTR. **3**, 269, 1900.
4) Grüneisen u. Goens, Zeitschr. f. Phys. **44**, 615, 1927.

und thermische Leitfähigkeit hin untersucht haben. In Tabelle I sind die Abmessungen der Goldwiderstände, ihr Widerstand R_0 bei 0^0 C und das Widerstandsverhältnis $\frac{R}{R_0}$ bei den von uns benutzten Meßtemperaturen eingetragen. Der in flüssigem Helium übrigbleibende Restwiderstand ist, wie man sieht, bei *Au* 11 nur etwa 0,0003 von dem bei 0^0 C, entsprechend einer außerordentlichen Reinheit von *Au* 11, bei *Au* 5 etwa 0,001, bei *Au* II dagegen etwa 0,035 von dem Widerstand bei 0^0 C. Die Längsrichtung von *Au* 11 bildet gegen die Kubuskanten nach nicht veröffentlichten Messungen von Grüneisen und Goens, die mir von Herrn Goens freundlichst mitgeteilt wurden, die Winkel 39, 52 und $82{,}5^0$. Bei *Au* 5 betragen die entsprechenden Winkel nach Messungen von Goens und Meißner etwa 38, 64 und 63^0.

Die Meßanordnung war bei den Messungen mit Hilfe von flüssigem Stickstoff und flüssigem Wasserstoff anders als bei den Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. Bei den ersteren wurde ein Kohlscher Elektromagnet mit Polschuhen von 10 cm Durchmesser benutzt. Zwischen den Polschuhen befand sich der untere

Fig. 1. Vakuummantelgefäß für flüssigen Stickstoff und Wasserstoff.

Teil eines Vakuummantelgefäßes, das die in Fig. 1 dargestellte Form hatte. Der Abstand der Polschuhe betrug dabei etwa 13 mm, so daß das Feld genügend homogen war. Im unteren Teil des Dewargefäßes zwischen den Polschuhen befand sich in flüssigem Stickstoff oder flüssigem Wasserstoff der zu untersuchende Goldwiderstand. Das Magnetfeld war also senkrecht zu der Längsrichtung des Goldwiderstandes, also auch senkrecht zum Strom im Goldwiderstand gerichtet, so daß der sogenannte Transversaleffekt zur Beobachtung kam. Die Feldstärke, die bei den angegebenen Abständen zwischen den Polschuhen vorhanden war, wurde in Abhängigkeit von dem durch die Wicklung des Elektromagneten fließenden Strom durch ballistische Messungen bestimmt. Die Polschuhe und die Schenkel des Elektromagneten sind durch Wasser gekühlt, haben also ständig gleiche Temperatur. Es wurde das Mittel der bei zu- und abnehmender Stromstärke erhaltenen Feldstärken benutzt. Die Fehler durch Remanenz gingen dann, wie sich zeigte, bis zu höchstens 30 Gauß und sind daher für unsere Zwecke zu vernachlässigen.

Die Widerstandsmessungen erfolgten mit Hilfe eines Dieselhorstschen Kompensators und eines Spiegelgalvanometers von kleinem Grenzwiderstand. Bei der Bestimmung der Widerstandserhöhung durch das Magnetfeld wurde so verfahren, daß die Galvanometeranzeige ohne Feld, mit Feld und wieder ohne Feld abgelesen wurde. Es wurde so der Gang des Galvanometers eliminiert, der durch Änderung des Belastungsstromes der Goldwiderstände hervorgerufen wurde.

Bei den Messungen mit flüssigem Helium benutzten wir keinen Elektromagneten zur Herstellung des Feldes, sondern eine Spule, die die in

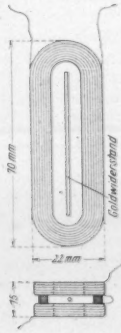


Fig. 2. Magnetspule für die Messungen mit flüssigem Helium.

Fig. 2 angegebene Form und Abmessung hatte. Die Wicklung der Spule bestand aus etwa 1500 Windungen mit Seide umsponnenen Kupferdrahtes von etwa 0,1 mm Durchmesser. In flüssigem Helium wurde die Spule mit Strom bis zu 0,75 Amp. belastet, wobei sich Felder bis zu 700 Gauß ergaben. Der Goldwiderstand befand sich zwischen den beiden Teilen der Spule in der in Fig. 2 angedeuteten Weise, so daß wiederum der Transversaleffekt gemessen wurde.

Die Abhängigkeit der Feldstärke vom Belastungsstrom wurde mit dem Goldwiderstand selbst bestimmt aus seiner Widerstandszunahme in flüssigem Wasserstoff, aus der nach den Mes-

sungen mit dem Elektromagneten das zugehörige Feld entnommen werden konnte.

Die Spule mit dem Goldwiderstand wurde direkt in den Heliumverflüssiger eingebaut. War der Stand des flüssigem Heliums so weit gesunken, daß der obere Rand der Spule nahe der Flüssigkeitsoberfläche war, so wurde von neuem Helium verflüssigt. Dies geschah bei jedem Goldwiderstand etwa sechsmal, so daß die Beobachtungen genügend gehäuft werden konnten. Durch Abpumpen des Heliumdampfes war es möglich, die Temperatur des flüssigen Heliums bis auf etwa 1,2° abs. zu erniedrigen.

2. Messungsergebnisse.

Die erhaltenen Resultate sind in Fig. 3, 4 und 5 und in Tabelle II, III und IV wiedergegeben.

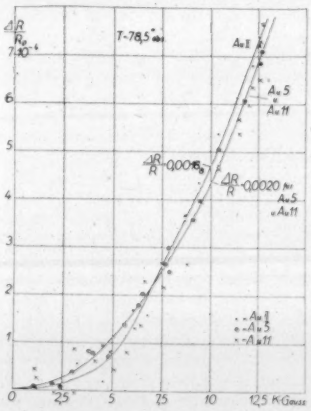


Fig. 3. Messungen mit flüssigem Stickstoff.

In den Fig. ist als Abszisse das magnetische Feld H in Gauß aufgetragen, als Ordinate der Wert von $\Delta R : R_0$, wobei ΔR die Widerstandserhöhung durch das zugehörige Magnetfeld, R_0 der Widerstand bei 0° C ist. Bei einer bestimmten Feldstärke — in Fig. 3 und 4 bei 10 000 Gauß, in Fig. 5 bei 500 Gauß — ist außerdem der Wert von $\Delta R : R$ eingetragen, wobei R der Widerstand bei der Meßtemperatur ist.

Die mit Hilfe von flüssigem, etwas sauerstoffhaltigem Stickstoff bei 78,5° bestimmten Werte von $\Delta R : R_0$ (Fig. 3) weisen Schwankungen um etwa $4 \cdot 10^{-5}$ auf. Letztere sind durch Temperaturschwankungen bedingt, die in flüssiger Luft infolge von Siedeverzügen auftreten. Diese lassen sich[1]) zwar durch kräftiges Rühren

1) Vgl. W. Meißner, Ann. d. Phys. **47**, 1023, 1915.

Tabelle II.

Messungen mit flüssigem Stickstoff. Ausgeglichene Werte.

H in Gauß	$10^4 \frac{\Delta R}{R_0}$ bei 78,5° abs.	
	Au II	*Au* 5 u. *Au* II
1000	$0{,}02_5$	$0{,}05_5$
2000	$0{,}09_0$	$0{,}17_0$
3000	$0{,}20_5$	$0{,}38_0$
4000	$0{,}40_5$	$0{,}69_0$
5000	$0{,}76_5$	$1{,}12_0$
6000	$1{,}37_0$	$1{,}61_5$
7000	$2{,}19_0$	$2{,}19_0$
8000	$3{,}00_0$	$2{,}82_5$
9000	$3{,}84_0$	$3{,}53_0$
10000	$4{,}72_0$	$4{,}34_0$
11000	$5{,}69_0$	$5{,}26_0$
12000	$6{,}72_5$	$6{,}28_5$
13000	$7{,}88_0$	$7{,}44_5$

Tabelle III.

Messungen mit flüssigem Wasserstoff. Ausgeglichene Werte.

H in Gauß	$10^4 \frac{\Delta R}{R_0}$ bei 20,4° abs.		
	Au II	*Au* 5	*Au* II
1000	$0{,}2_5$	$0{,}5_1$	$1{,}4_7$
2000	$1{,}0_8$	$1{,}4_2$	$4{,}3_2$
3000	$2{,}2_8$	$2{,}7_8$	$7{,}7_0$
4000	$3{,}8_2$	$4{,}3_6$	$11{,}8_0$
5000	$5{,}6_3$	$6{,}1_0$	$16{,}0_0$
6000	$7{,}6_0$	$7{,}9_0$	$20{,}3_2$
7000	$9{,}8_3$	$9{,}8_3$	$24{,}9_0$
8000	$12{,}2_4$	$11{,}8_0$	$29{,}0_0$
9000	$14{,}8_0$	$13{,}8_0$	$34{,}4_5$
10000	$17{,}4_0$	$15{,}7_0$	$39{,}3_0$
11000	$20{,}1_0$	$17{,}7_0$	$44{,}2_0$
12000	$22{,}8_0$	$19{,}7_0$	$49{,}1_0$
13000	$25{,}7_0$	$21{,}7_5$	$54{,}0_0$

Tabelle IV.

Messungen mit flüssigem Helium. Ausgeglichene Werte.

H in Gauß	$10^5 \frac{\Delta R}{R_0}$ bei 4,2° abs.		
	Au II	*Au* 5	*Au* II
50	$-0{,}3_2$	$+0{,}1_2$	$+0{,}2_6$
100	$-0{,}4_4$	$+0{,}3_5$	$+0{,}7_1$
150	$-0{,}3_1$	$+0{,}0_8$	$+1{,}3_8$
200	$-0{,}0_1$	$+1{,}1_3$	$+2{,}3_1$
300	$+0{,}9_2$	$+2{,}2_8$	$+4{,}9_5$
400	$+2{,}2_1$	$+3{,}5_2$	$+8{,}2_1$
500	$+3{,}6_5$	$+4{,}8_5$	$+11{,}8_0$
600	$+5{,}2_8$	$+6{,}3_2$	$+15{,}7_0$
700	—	$+7{,}8_2$	—

vermeiden, doch war ein solches im vorliegenden Falle wegen der kleinen Abmessungen, die der untere Teil des Dewargefäßes hatte, nicht möglich. Die Beobachtungspunkte bei den Messungen mit flüssigem Wasserstoff weisen eine viel geringere Streuung auf entsprechend der vorzüglichen Temperaturkonstanz des Bades. Die Genauigkeit bei den Messungen mit flüssigem Wasserstoff ist außerdem deswegen größer, weil der R-Wert selbst dabei viel kleiner ist als bei den Messungen mit flüssigem Stickstoff, so daß die durch die Schwankungen des Belastungsstromes J hervorgerufenen Schwankungen von JR gegenüber $J\Delta R$ geringer sind. Dasselbe gilt in noch größerem Maße bezüglich der Messungen in flüssigem Helium; doch wurde bei den letzteren die Genauigkeit dadurch herabgesetzt, daß beim Einschalten des Spulenstroms eine starke Verdampfung des Heliums und infolgedessen eine Änderung der Temperaturverteilung längs der Potentialdrähte eintrat. Die letztere bedingt infolge der nicht ganz zu vermeidenden Inhomogenitäten der Potentialdrähte schwankende Thermokräfte und damit eine Herabsetzung der Meßgenauigkeit. Infolgedessen sind die Messungen in flüssigem Wasserstoff als die genausten anzusehen.

Die Beobachtungen bei 78,5° lassen sich für *Au* 5 und *Au* 11, d. h. für die beiden Einkristalle,

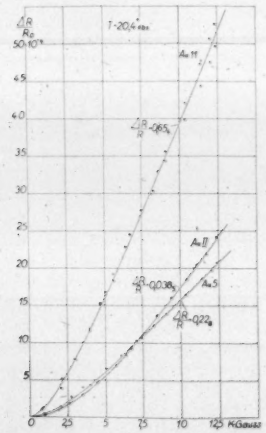


Fig. 4. Messungen mit flüssigem Wasserstoff.

innerhalb der Meßgenauigkeit durch ein und dieselbe Kurve darstellen; auch die für *Au* II bei 78,5° wahrscheinlichste Kurve weicht, wie man sieht, nur wenig von der für *Au* 5 und *Au* 11 gültigen ab, sofern man $\Delta R:R_0$ als Ordinate aufträgt. Der Wert von $\Delta R:R$ für *Au* II dagegen weicht von dem für *Au* 5 und *Au* 11 gültigen schon bei 78,5° merklich ab. Die Form der Kurve für *Au* II erscheint vielleicht etwas seltsam, wird aber durch die Messungen bei 20,4° und 4,2° gestützt, wie wir sehen werden.

Bei 20,4° abs. sind die Messungsergebnisse für die drei Goldwiderstände verschieden, auch wenn man $\Delta R:R_0$ als Ordinate aufträgt, wie aus Fig. 4 hervorgeht. Für *Au* 11 sind die Werte von $\Delta R:R_0$ mehr als doppelt so groß wie für *Au* 5, obwohl beide Einkristalle aus demselben sehr reinen Material bestehen, allerdings mit verschieden großem Restwiderstand. Die Form der Kurve für *Au* II weicht wesentlich von der für *Au* 5 ab und schneidet sie bei etwa 7000 Gauß, d. h. an derselben Stelle, wo der Schnittpunkt bei 78,5° liegt. Viel größer als die Unterschiede von $\Delta R:R_0$ sind die der Werte für $\Delta R:R$, wie sich aus den bei 10 000 Gauß eingetragenen $\Delta R:R$-Werten ergibt. Für *Au* 5 ist $\Delta R:R$ etwa sechsmal so groß wie für *Au* II, während die $\Delta R:R_0$-Werte nur wenig voneinander abweichen. Es rührt dies wesentlich davon her, daß die R-Werte in tiefen Temperaturen durch den temperaturunabhängigen, durch Verunreinigungen und Metallzustand bedingten Restwiderstand schon wesentlich beeinflußt werden, so daß die Werte $\Delta R:R$ ein ganz falsches Bild von dem Einfluß des magnetischen Feldes geben. Statt $\Delta R:R_0$ könnte man auch die Größe $\Delta R:R_{id}$ benutzen, wenn R_{id} der Widerstand eines ideal reinen Metalls, der also für alle Proben bei gleichen Abmessungen gleich groß wäre, ist. Da aber R_0 durch den Restwiderstand prozentual nur ganz unbedeutend beeinflußt wird, unterscheidet sich $\Delta R:R_0$ von $\Delta R:R_{id}$ nur durch einen für alle Metallproben gleichen Faktor. Und aus anderen Gründen, auf die wir noch später zu sprechen kommen, ist die Größe $\Delta R:R_0$ der Größe $\Delta R:R_{id}$ vorzuziehen. Die Werte von $\Delta R:R$ nehmen schon bei 20,4° beträchtliche Größe an. Für *Au* 11 beträgt die Widerstandszunahme bei 10 000 Gauß, wie man sieht, schon 65 Proz.

Bei 4,2° abs. (Fig. 5) sind die Werte von $\Delta R:R_0$ für *Au* 11 wieder mehr als doppelt so groß wie für *Au* 5. Die Messungen für *Au* 11 sind wegen des außerordentlich kleinen Widerstandswertes, den *Au* 11 in flüssigem Helium hat, nicht so genau wie die Messungen für *Au* 5, da *Au* 11 wegen der erforderlichen Stromzuleitungen nicht mit genügend hohen Strömen belastet werden konnte. Die Kurve für *Au* II verläuft bei den kleinen Feldstücken vollständig unter der Kurve für *Au* 5.

Felder unterhalb 200 Gauß rufen bei *Au* II nicht eine Widerstandserhöhung, sondern eine Widerstandsverminderung hervor.

Diese zunächst seltsame Erscheinung dürfte sich durch Eisengehalt von *Au* II erklären: Nach Messungen von Grunmach u. Weidert[1]) sowie von Beckman[2]) haben nämlich die Kurven, die die Widerstandsänderung von Eisen im Magnetfeld darstellen, einen ganz ähnlichen Charakter wie die Kurve für *Au* II. Bei Zimmertemperatur liegt der Schnittpunkt mit der Abszissenachse, bei dem die Widerstandsänderung wieder o wird, etwa bei 7000 Gauß, bei welcher

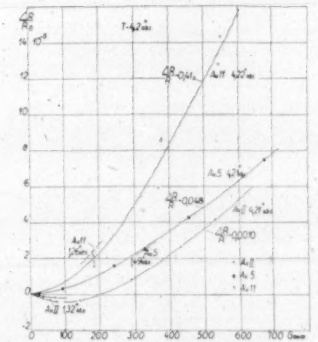


Fig. 5. Messungen mit flüssigem Helium.

Feldstärke die Kurven für *Au* II und *Au* 5 bei 78,5° und 20,4° (Fig. 4 und 5) sich zufälligerweise auch gerade schneiden. Es dürfte äußerst wahrscheinlich sein, daß das anormale Verhalten von *Au* II auf geringe Beimengungen von Eisen zurückzuführen ist. Groß können dieselben aber keinesfalls sein, da der Restwiderstand von *Au* II immerhin erst 3,5 Proz. von dem Widerstand bei 0° C beträgt[3]).

Die Werte von $\Delta R:R$, die bei 500 Gauß in Fig. 5 eingetragen sind, unterscheiden sich bei 4,2° noch vielmehr als bei 20,4°. Der Wert für *Au* 11 ist 400 mal so groß wie der Wert für *Au* II, während der Wert von $\Delta R:R_0$ bei *Au* 11 nur etwa dreimal so groß ist wie bei *Au* II.

Die Messungen bei 1,3 bis 1,5° abs. wurden nur bei wenigen Werten des magnetischen Feldes durchgeführt. Diese Beobachtungen sind ebenfalls in Fig. 5 eingetragen. Sie zeigen, daß die Veränderung der Größe $\Delta R:R_0$ zwischen 1,3 und 4,2° verhältnismäßig klein ist. Sie liegt nahezu innerhalb der Beobachtungsfehler. Auch bei 1,3° abs. wird durch kleine magnetische Felder bei *Au* II eine Widerstandsverringerung hervorgerufen.

Wie in Teil 1 angegeben ist, liegen die Längsrichtungen von *Au* 11 und *Au* 5 etwas verschieden gegen die Kristallachse. Man könnte daran denken, daß ein Teil der Unterschiede im Verhalten von *Au* 11 und *Au* 5 hierauf zurückzuführen ist. Abgesehen davon, daß es sehr fraglich ist, ob bei regulären Kristallen ein Einfluß der Orientierung zur Kristallachse auf die Widerstandsänderung im Magnetfeld zu erwarten ist, kann man die in unseren Fall aufgetretenen Unterschiede auf die verschiedene Orientierung auch deshalb schwer zurückführen, weil sie bei 78,5° nicht vorhanden sind, vielmehr erst in tieferen Temperaturen auftreten. Vorläufig wird man die Unterschiede wohl in erster Linie auf dieselben Ursachen schieben müssen wie die verschiedene Größe des Restwiderstandes, also auf verschieden große Verunreinigung oder Deformationen des Gitters.

Entnimmt man den Kurven der Fig. 3, 4 und 5 die Werte von $\Delta R:R_0$ für runde Werte der Feldstärke, so erhält man die Tabellen II, III und IV, die also die nach unseren Messungen wahrscheinlichsten Werte enthalten. Die absolute Genauigkeit ist aber geringer, als den in der Tabelle enthaltenen Zahlen entspricht, und dürfte schon wegen der Feldmessung auch bei den höchsten Feldstärken höchstens 0,3 Proz. betragen.

3. Schlußfolgerungen aus den experimentellen Ergebnissen.

Wie sich schon im vorhergehenden Abschnitt zeigte, sind die Werte von $\Delta R:R_0$ von Verunreinigungen viel weniger stark abhängig als die Werte $\Delta R:R$. Will man also die Temperaturabhängigkeit der Widerstandserhöhung durch das Magnetfeld betrachten, so empfiehlt es sich wieder $\Delta R:R_0$ zu benutzen. Aus den Kurven der Fig. 3 bis 5 geht schon beim flüchtigen Betrachten hervor, daß die Art des Anstieges von $\Delta R:R_0$ bei verschiedenen Temperaturen und bei verschieden reinen Proben ganz verschieden ist, auch wenn man *Au* II von vornherein wegen der ungenügenden Reinheit ausschließt: Die Kurven für *Au* 5 sind im gleichen Feldbereich und bei gleicher Temperatur stärker gekrümmt als die Kurven für *Au* 11, und die Kurven für hohe Temperaturen sind im gleichen Feldbereich stärker gekrümmt als die Kurven für niedere Temperaturen. Deswegen geben Beobachtungen bei gleicher Feldstärke nicht ohne weiteres einen Maßstab für die Temperaturabhängigkeit des

1) Grunmach u. Weidert, Ann. d. Phys. 22, 141, 1907.

2) B. Beckman, Comm. Leiden, XIV, Suppl. Nr. 40 B, 1915.

3) Anmerkung bei der Korrektur: Nach einer röntgenspektroskopischen Analyse, die die Herren Noddack u. Beuthe freundlichst ausführten, enthält *Au* II weniger als $^1/_4$ Promille Eisen. Evtl. kommt ein beim Ziehen entstandener Eisenbeschlag an der Oberfäche in Frage.

magnetischen Einflusses auf den Widerstand. Nun hat Kapitza gefunden, daß schon bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs bei sehr hohen Feldern die Kurve, die die Abhängigkeit von $\Delta R : R$ vom Magnetfeld angibt, linear verläuft. Bei 20,4° ist dies nach Fig. 4 für *Au* 11 schon bei Feldern zwischen 8000 und 13 000 Gauß der Fall, während die Kurve für *Au* 5 in diesem Gebiet auch bei 20,4° abs. noch gekrümmt verläuft. Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Effektes wird natürlich in dem Gebiet, wo die Kurve linear verläuft, also $\frac{dR}{dH}$ unabhängig von H ist, eine einfachere sein, als in dem tieferliegenden Gebiet, und man wird deshalb zunächst für einen Vergleich Beobachtungen bei möglichst hohen Feldern heranziehen.

In Fig. 6 ist dementsprechend zunächst der Wert von $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ für die höchsten Feldstärken, bei denen gemessen wurde — 12 000 Gauß bei 78,5 und 20,4°, 600 Gauß bei 4,2° — eingetragen.

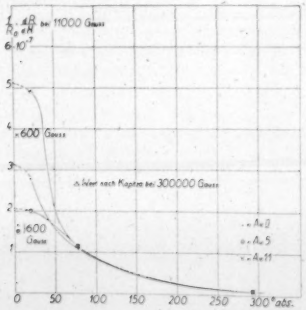


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit von $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$.

Außerdem sind bei 290° abs. Werte für etwa 12 000 Gauß eingetragen, die sich aus Messungen von Grunmach und Weidert[1]) und Patterson[2]) ergeben. Da die Kurven bei 4,2° abs. auf ihrem ganzen Verlauf noch gekrümmt sind, müssen die Werte von $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ für 12 000 Gauß und 4,2° erheblich höher liegen als die für 600 Gauß und 4,2°, etwa entsprechend dem Verlauf der punktierten Kurven in Fig. 6, die weiter unten noch näher begründet sind. In der Nähe von 0° müssen diese punktierten Kurven horizontal verlaufen, da nach den oben mitgeteilten Messungen der Einfluß des Magnetfeldes sich zwischen 1,3 und 4,2° abs. nicht mehr merklich ändert. Die beobachteten Werte von $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ bei 20,4° abs. und 12 000 Gauß entsprechen zweifellos schon nahezu den Werten für sehr hohe Felder, wie aus dem linearen Charakter der Kurven bei 20,4° abs. und bei höheren Feldstärken hervorgeht. Das entsprechende gilt keinesfalls für die Werte von $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ bei 78,5° und 12 000 Gauß. Zieht man den von Kapitza für sehr große Feldstärken für Gold gefundenen Wert heran, der in Fig. 6 ebenfalls eingetragen ist, so sieht man, daß man etwa den Grenzwert erhält, den $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ für *Au* 5 oder *Au* II bei 20° abs. hat. Mit den Werten für *Au* 11 wird man den Kapitzaschen Wert nicht vergleichen dürfen, da das von Kapitza verwandte Gold den Reinheitsgrad von *Au* 11 sicher nicht hatte. Nach Kapitzas Angaben enthielt sein Gold weniger als 0,01 Proz. Verunreinigungen, während *Au* 11 weniger als 0,001 Proz. Verunreinigungen hat.

Man wird so zu der Anschauung geführt, daß für hohe Felder $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ in dem Temperaturgebiet 0 bis 78° einen nahezu konstanten Wert hat.

Auch in höheren Temperaturen ist die Veränderlichkeit von $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ für hohe H jedenfalls keineswegs so groß wie es nach Fig. 6 den Anschein hat; denn die bei 290° eingetragenen Beobachtungen von Grunmach und Weidert für 12 000 Gauß liegen nicht im entferntesten in dem Gebiet, wo $\frac{\Delta R}{R_0}$ eine lineare Funktion von H ist. Zieht man für Temperaturen oberhalb von 78,5° die Messungen von Kapitza, die gerade bei sehr hohen Feldstärken liegen, heran, so findet man bei anderen Metallen (bei Gold liegen Messungen nur bei 78,5° vor), daß $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ im Temperaturgebiet von 78,5° bis 290° bei einigen Metallen nahezu konstant ist, bei anderen Metallen etwa auf die Hälfte sinkt. Alles in allem kann man also sagen, daß die Größe $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ für große Felder eine verhältnismäßig wenig temperaturveränderliche ist, sehr im Gegensatz zu der von Kapitza und früheren Beobachtern stets benutzten Größe $\frac{1}{R}\frac{dR}{dH}$. Ob bei immer weiter gehender Steigerung der Feldstärke der lineare Verlauf der Kurven bestehen bleibt, mag dahingestellt bleiben. Die Messungen scheinen bis jetzt keinen Anhalt dafür

1) Grunmach u. Weidert, Ann. d. Phys. **22**, 141, 1907.

2) Patterson, Phil. Mag. **3**, 643, 1902.

bieten, daß $\frac{dR}{dH}$ bei ganz hohen Feldern wieder kleiner wird.

Kapitza zieht die Größe $\frac{1}{R_{id}}\frac{dR}{dH}$ bei 78,5° und hohen Feldern (R_{id} ist wieder der Widerstandswert für das ideal reine Metall) zu einem Versuch heran, den Einfluß des Magnetfeldes auf die verschiedenen Metalle mit ihrer Stellung im periodischen System der Elemente zu vergleichen. Gerade mit Rücksicht auf die starke Temperaturabhängigkeit von $\frac{1}{R_{id}}\frac{dR}{dH}$ erscheint dies Vorgehen nicht ganz zweckmäßig. Nach den Arbeiten von Grüneisen[1]) ist es bekannt, daß man bei derartigen Einordnungen von Widerstandsgrößen in das periodische System diejenigen Widerstandsgrößen vergleichen muß, die bei einem gleichen Bruchteil der charakteristischen Temperatur Θ bestimmt sind, z. B. bei Θ selbst. Man muß also den Wert $\frac{1}{R_\Theta}\left(\frac{dR}{dH}\right)_\Theta$ durch Interpolation oder Extrapolation aus den beobachteten Werten von $\frac{1}{R}\frac{dR}{dH}$ bestimmen. Mit Rücksicht auf die geringe Temperaturveränderlichkeit von $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ verfährt man zweckmäßig so, daß man zunächst den Wert von $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ für die Temperatur Θ bestimmt und dann durch Multiplikation mit $\frac{R_0}{R_\Theta}$ den Wert von $\frac{1}{R_\Theta}\left(\frac{dR}{dH}\right)_\Theta$. Besser geht man aber noch einen Schritt weiter und führt die Einordnung im periodischen System gleich für den atomaren Widerstand durch. Auch Kapitza führt einen atomaren Widerstand ein, und zwar den atomaren Widerstand bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs. Er bezeichnet als solchen den Wert von $\frac{d\varrho}{dH}V$ für große H, wenn ϱ der spezifische Widerstand bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und V das Atomvolumen ist. Eine Definition des atomaren Widerstandes und der atomaren elektrischen Leitfähigkeit ist zuerst von Benedicks[2]) gegeben, der als atomaren elektrischen Widerstand im Widerspruch zu der Definition Kapitzas die Größe $\frac{d\varrho}{dH}V^{-1}$ ansetzte. Simon[3]) zeigte, daß die Benedickssche Definition nicht zweckmäßig ist, daß als atomarer elektrischer Widerstand vielmehr der Widerstand eines Würfels anzusehen ist, der das Atomvolumen V enthält, also die Größe $\varrho V^{-\frac{1}{3}}$. Dementsprechend ist es zweckmäßig, bei der Einordnung in das periodische System statt der Kapitzaschen Größe $\frac{d\varrho}{dH}V$ die Größe $\frac{d\varrho}{dH}V^{-\frac{1}{3}}$ für große H zu betrachten, und zwar mit Rücksicht auf das früher Gesagte nicht bei einer für alle Metalle gleich angenommenen Temperatur (der des flüssigen Stickstoffs), sondern bei jedem Metall bei seiner charakteristischen Temperatur Θ oder einem gleich großen Bruchteil derselben. Berechnet man dementsprechend $\frac{d\varrho_\Theta}{dH}V^{-1/3}$ für große H auf Grund der Kapitzaschen Messungen, so gut das möglich ist, und trägt die erhaltenen Werte in das periodische System der Elemente ein, so erhält man Tabelle V. In derselben ist bei den Metallen, bei denen Kapitza Messungen nur bei einer Temperatur durchgeführt hat (und zwar bei einer unter Θ liegenden Temperatur) vor dem Wert von $\frac{d\varrho_\Theta}{dH}V^{-1/3}$ ein $<$ Zeichen gesetzt, da, wie oben ausgeführt, die Werte von $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$, also auch die Werte von $\frac{d\varrho}{dH}$ mit steigender Temperatur teilweise etwas abnehmen. Aus der Tabelle folgt, daß die Werte von $\frac{d\varrho_\Theta}{dH}V^{-1/3}$ in jeder Gruppe einen einigermaßen konstanten Wert haben, und zwar in der 2. Gruppe einen größeren als in der 1. Gruppe und in den folgenden Gruppen. Völlig heraus fallen die ferromagnetischen Metalle, die gar nicht eingetragen sind, weil bei ihnen $\frac{dR}{dH}$ für große H nicht unabhängig von H wird, sowie Arsen, Antimon und Wismut. Bei ihnen müssen für den Einfluß des magnetischen Feldes auf den Widerstand noch ganz andere Momente maßgebend sein als bei den anderen Metallen. Sehr unsicher ist ferner der Wert von Gallium, bei dem vielleicht die von uns benutzten Messungen des spezifischen Widerstandes durch Guntz und Broniewsky an sehr viel unreinerem Material vorgenommen sind als die Messungen von Kapitza. Übrigens fällt Gallium auch bei der Einordnung des atomaren Leitvermögens in das periodische System nach Simon ebenso stark heraus. Ferner ist zu bedenken, daß der Wert von $\frac{d\varrho_\Theta}{dH}V^{-1/3}$, wie unsere Messungen zeigen, von der Reinheit der verwendeten Metalle abhängig ist, so daß Schwankungen in dem Wert nicht wunder-

1) E. Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 53, 1918; Physik. Zeitschr. **19**, 382, 1918.
2) Benedicks, Jahrb. f. Rad. u. El. **13**, 351, 1916.
3) Simon, Zeitschr. f. phys. Chem. **109**, 136, 1924.

Tabelle V.

Periodisches System der Elemente mit den Werten von $10^{13} V^{-1/3} \frac{d\varrho_\Theta}{dH}$ für große H.

(V = Atomvolumen, ϱ_Θ = spez. Widerstand bei der charakt. Temperatur Θ, $\varrho_\Theta V^{-1/3}$ = atomarer Widerstand.)

Periode		1. Gruppe	2. Gruppe	3. Gruppe	4. Gruppe	5. Gruppe	6. Gruppe	7. Gruppe	8. Gruppe	9. Gruppe
	H									*He*
1.		*Li* < 3,8	*Be* 12	*B*	*C*	*N*	*O*	*F*		*Ne*
2.		*Na*	*Mg* 16	*Al* < 2,9	*Si*	*P*	*S*	*Cl*		*Ar*
3.		*K*	*Ca*	*Sc*	*Ti*	*V*	*Cr*	*Mn*	*FeCoNi*	
		Cu < 2,3	*Zn* 7,6	*Ga* 124?	*Ge*	*As* 1100	< 21 *Se*	*Br*		*Kr*
4.		*Rb*	*Sr*	*Y*	*Zr*	*Nb*	*Mo* < 6	*Ma*	*RuRhPd* < 3,8	
		Ag < 2,0	*Cd* 18	*In* < 6,7	*Sn* < 5,2	*Sb* 4800	*Te*	*J*		*X*
5.		*Cs*	*Ba*	*S.E.*[1]	*Hf*	*Ta*	*W* < 20	*Re*	*OsIrPt* < 4,1	
		Au < 2,8	*Hg*	*Tl* < 12	*Pb* 4,0	*Bi* 640000	*Po*			*Em*
6.			*Ra*	*Ac*	*Th* < 10	*Pa*	*U*			

nehmen können. Bei den nicht regulären Metallen müßte man außerdem sicher die Abhängigkeit des magnetischen Effektes von der Orientierung der Kristalle berücksichtigen. Dies ist aber bei den meisten Metallen nicht möglich, da nur polykristalline Drähte untersucht sind.

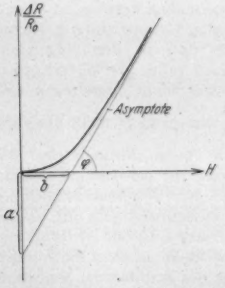


Fig. 7. Darstellung der Widerstandszunahme im Magnetfeld durch eine Hyperbel.

Man kann versuchen, aus unsern eigenen Messungen den Wert von $\frac{dR}{dH}$ für die verschiedenen Goldsorten bei hohen Feldern für die verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, indem man die von Kapitza festgestellte Tatsache, daß ΔR bei hohen Feldstärken eine lineare Funktion von H ist, benutzt. Die Kurven für die Abhängigkeit von $\frac{\Delta R}{R_0}$ von H, die für $H = 0$ stark gekrümmt sind, nähern sich also asymptotisch einer Geraden und besitzen danach hyperbelähnlichen Charakter. Man kann dementsprechend (Fig. 7) den Ansatz machen

$$H^2 = \frac{b^2}{a^2}\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)^2 + 2\,\frac{b^2}{a}\,\frac{\Delta R}{R_0}.$$

Die Asymptote dieser Hyperbel schneidet die H-Achse unter dem Winkel $\varphi = \operatorname{arc\,tg}\frac{a}{b}$. Der Abschnitt b durch die Asymptote auf der H-Achse entspricht dem, was Kapitza mit H_k bezeichnet, der Abschnitt a auf der Ordinatenachse seinem $\frac{\Delta R_0}{R_0}$.

In der Tat lassen sich unsere Beobachtungen einigermaßen durch eine derartige Hyperbel darstellen; doch sind die Abweichungen der so ermittelten Kurve von der beobachteten in dem unteren Stück teilweise größer als den Beobachtungsfehlern entspricht, weswegen die Hyperbel nicht den Werten der Tabellen II bis IV zugrunde gelegt ist. Die beobachtete Kurve ähnelt aber in ihrem oberen Teil so sehr einer Hyperbel, daß es erlaubt sein dürfte, aus der Hyperbelgleichung

1) Seltene Erden.

die Asymptotenneigung der beobachteten Kurve und die zugehörigen Werte von b und a zu berechnen, denen Kapitza physikalische Bedeutung beimißt. Ermittelt man so $\frac{a}{b}$ für *Au* 11 bei 20,4° und 4,2°, so findet man die Werte $5{,}0 \cdot 10^{-7}$ und $4{,}7 \cdot 10^{-7}$, also entsprechend dem, was schon weiter oben gefunden wurde, eine nur sehr geringe Veränderung der Asymptotenneigung mit der Temperatur (vgl. die punktierte Kurve für *Au* 11 in Fig. 6).

Aus den Beobachtungen bei 78,5° kann man die Asymptotenneigung nicht genügend genau ermitteln, da die Kurve innerhalb des Beobachtungsbereiches noch zu stark gekrümmt ist. Doch ist für *Au* 11 der bei 20,4° gefundene Wert von $\frac{a}{b}$ durchaus mit den Beobachtungen bei 78,5° vereinbar, d. h. man kann bei *Au* 11 auch bei 78,5° dieselbe Neigung der Asymptote mit den Beobachtungen in Einklang bringen. Bei *Au* 5 findet man aus den Messungen bei 20,4° und 4,2° für $\frac{a}{b}$ etwa den Wert $2 \cdot 10^{-7}$. Die Beobachtungen bei 78,5°, die ja mit denen für *Au* 11 nahe zusammen fallen, lassen sich auch mit diesem Wert von $\frac{a}{b}$ noch genügend in Einklang bringen.

Auch aus der Rechnung mit Zugrundelegung einer Hyperbel findet man also für *Au* 5 und *Au* 11, daß die Größe $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ für große H merklich unabhängig von der Temperatur ist, wenigstens zwischen 4,2° und 78,5° abs. Die Durchführung der Rechnung für *Au* II hat wegen des verhängnisvollen Einflusses des offenbar als Verunreinigung enthaltenen Eisens keinen Sinn.

Berechnet man für *Au* 11, also das reinste uns zur Verfügung stehende Gold, die Größe von a bei den verschiedenen Meßtemperaturen, so findet man folgende Werte:

$$4{,}2^0;\ a = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$$
$$20{,}4^0;\ a = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$$
$$78{,}5^0;\ a = 2{,}8 \cdot 10^{-2}$$

Es kann also keine Rede davon sein, daß a eine temperaturunabhängige Größe ist. Dies müßte der Fall sein, falls a, entsprechend der Hypothese Kapitzas (S. 354 seiner Arbeit), mit dem Restwiderstand $\frac{z}{R_0}$ identisch wäre, der ohne Magnetfeld bei den tiefsten Temperaturen vorhanden ist und für *Au* 11 nach Tabelle I den Wert $3 \cdot 10^{-4}$ hat.

Da, wie wir sahen, $\frac{a}{b}$ nahezu temperaturunabhängig ist, ändert sich b (das Kapitzasche H_k) mit der Temperatur ebenso stark wie es a nach vorstehendem tut. Es ergaben sich für *Au* 11 folgende Werte:

$$4{,}2^0;\ b = 370 \text{ Gauß}$$
$$20{,}4^0;\ b = 2400 \text{ Gauß}$$
$$78{,}5^0;\ b \text{ etwa } 50\,000 \text{ Gauß},$$

während Kapitza (S. 356) für einen solchen Goldkristall bei 78,5° einen Wert von $H_k = b = 3000$ Gauß für wahrscheinlich hielt.

Seltsam ist, daß sich für *Au* 5 bei 78,5° ein kleinerer Wert von b ergibt als für *Au* 11, während bei 20,4° und 4,2° b für *Au* 5 größer ist als für *Au* 11.

Mit den Feststellungen betreffs der Größe von a oder des Kapitzaschen ΔR_0 wird schon der Kapitzaschen Anschauung (S. 367 seiner Arbeit), daß für vollkommen ideale Metalle, bei denen der Restwiderstand o ist, die Kurve für $\frac{\Delta R}{R_{id}}$ als Funktion von H auch bei sehr kleinen Feldstärken linear verläuft, etwas der Boden entzogen. Denn es ist eben offenbar die Parallelität zwischen a und dem Restwiderstand nicht vorhanden. Bestehen bleibt die Tatsache, daß die Steilheit der Asymptote mit abnehmender Größe des Restwiderstandes zunimmt.

Daß aber auch bei ideal reinen Metallen die Beziehung zwischen $\frac{\Delta R}{R_{id}}$ und H in der Nähe von $H = 0$ nicht linear sein kann, geht schon aus der folgenden Bemerkung Nernsts gelegentlich eines Referates hervor, das der eine von uns über die Kapitzasche Arbeit erstattete: Bei $H = 0$ kann $\Delta R : R_0$ nicht proportional H sein, da andernfalls durch Umkehr der Feldrichtung die Widerstandszunahme in eine Widerstandsabnahme verwandelt werden könnte.

Betreffs der Anschauung Kapitzas, daß die Supraleitfähigkeit nur durch den Restwiderstand verhindert wird (S. 356 seiner Arbeit), daß also alle Metalle supraleitend würden, falls ihr Restwiderstand zum Verschwinden gebracht werden könnte, möchten wir auf folgendes hinweisen: Berechnet man für Blei unter Abzug seines Restwiderstandes aus den Messungen oberhalb seines Sprungpunktes den Wert $R : R_0$, der bei 7° abs. ohne Supraleitfähigkeit für das ideal reine Metall vorhanden wäre, indem man etwa die Grüneisensche Formel für die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes unterhalb 20° abs. zugrunde legt, so findet man einen Wert von der Größenordnung 10^{-4}, während nach den Leidener Messungen der Wert von $R : R_0$ im supraleitenden Zustande bei Blei kleiner als 10^{-10} ist. Man befindet sich eben noch so weit vom absoluten Nullpunkt ab, bei dem auch ohne Supraleitfähig-

keit der Widerstandswert 0 würde, daß auch für das ideal reine Blei bei 7^0 noch ein meßbarer Widerstand vorhanden wäre. Hiernach ist offenbar der Widerstand im supraleitenden Zustande viel kleiner als er bei gleicher Temperatur für ein ideal reines Metall wäre. Beim Eintritt der Supraleitfähigkeit müssen besondere, uns noch unbekannte Vorgänge mitspielen, und sie ist nicht als gewöhnliche, nur sehr große Leitfähigkeit zu betrachten.

Bezüglich der Darstellung der Beobachtungen durch eine Hyperbel mag noch bemerkt werden, daß es auch für verhältnismäßig kleine Werte von H nicht gelingt $\Delta R : R_0$ durch einen Ausdruck von der Form $\Delta R : R_0 = CH^2$ darzustellen, wie er nach den neuesten Theorien für kleine Feldstärken gelten soll.

Macht man den Ansatz $\Delta R : R_0 = CH^2 + C_1 H$ so findet man z. B. für *Au* 11 bei $20{,}4^0$, wenn man die Messungen bei 1000 und 2000 Gauß zugrunde legt, $C = 6{,}9 \cdot 10^{-11}$, $C_1 = 7{,}8 \cdot 10^{-8}$, also bei 1000 Gauß CH^2 etwa von derselben Größe wie $C_1 H$. Ähnliches gilt für die Messungen bei anderen Temperaturen und für die Beobachtungen an *Au* 5.

Ob die Hyperbel selbst irgendeine theoretische Bedeutung hat, mag völlig dahingestellt bleiben. Wie schon oben angegeben, entspricht auch sie bei kleinen Feldstärken nicht genau den Beobachtungswerten.

Fragt man, wie sich die von uns erhaltenen Resultate den modernen Theorien der elektrischen Leitfähigkeit einordnen, so ist folgendes zu sagen: Wie aus den Arbeiten von Sommerfeld[1]) und Bloch[2]) hervorgeht, ergibt sich die richtige Größenordnung für die Änderung des Widerstandes durch das Magnetfeld bei normalen Metallen, z. B. bei Silber, nur, wenn man das magnetische Moment des Elektrons berücksichtigt. In der Arbeit von Bloch ist auch der Einwirkung der Metallatome in gewissem Umfange Rechnung getragen, d. h. die Elektronen sind nicht als allein vorhandenes ideales Gas betrachtet, sondern ihre Wechselwirkung mit dem Atomgitter zufolge ihres magnetischen Momentes von der Größe μ_0 wird berücksichtigt. Die Elektronen haben im magnetischen Feld H, falls die Achse ihres Moments in der Richtung des magnetischen Feldes liegt, die potentielle Energie $\mu_0 H$. Durch Berücksichtigung dieser Energie bei der Energieübertragung von Elektronen auf Atome beim Fließen eines elektrischen Stromes ist der große Einfluß des Magnetfeldes auf den elektrischen Widerstand zu verstehen. Bloch hat aber seine Theorie nur für Temperaturen durchgeführt, die sehr groß gegen die charakteristische Temperatur Θ sind und findet, daß $\Delta R : R$ dort proportional H^2 und temperaturunabhängig werden müßte. Auf den bei uns vorliegenden Fall lassen sich daher die von Bloch abgeleiteten Formeln nicht anwenden. Zur theoretischen Erfassung unserer Beobachtungen bedarf es vielmehr einer Erweiterung der Theorie, wobei man insbesondere die Verhältnisse bei starken Feldern und tiefen Temperaturen wird ins Auge fassen müssen, da sich nach Kapitzas und unseren Beobachtungen in diesem Fall eine lineare Beziehung zwischen $\Delta R : R$ und H ergibt und da dort $\frac{dR}{dH}$ wenig temperaturabhängig ist.

1) Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. **47**, 10, 1928.
2) Bloch, Zeitschr. f. Phys. **53**, 216, 1929.

Zusammenfassung.

Es wurden drei Goldwiderstände, darunter zwei Goldeinkristalle größter Reinheit, in magnetischen Feldern bis 13 000 Gauß und bei Temperaturen zwischen 1,3 und $78{,}5^0$ abs. untersucht. Es erweist sich als zweckmäßig, nicht $\Delta R : R$, sondern $\Delta R : R_0$ als Funktion der Feldstärke H zu betrachten, wobei ΔR die Widerstandszunahme durch das Magnetfeld, R und R_0 die Widerstände ohne Magnetfeld bei der Meßtemperatur und bei 0^0 C. sind. Für große Felder, wenigstens für solche Felder, die bis jetzt experimentell hergestellt wurden, ist $\frac{dR}{dH}$ merklich unabhängig von H und von der Temperatur. Um den magnetischen Effekt für verschiedene Metalle mit ihrer Stellung im periodischen System zu vergleichen, wurde in Abweichung von Kapitzas Vorgehen die Größe $V^{-1/3} \frac{d\varrho_\Theta}{dH}$ betrachtet, wobei ϱ_Θ der spezifische Widerstand bei der charakteristischen Temperatur Θ des Metalls und V das Atomvolumen ist. Es zeigt sich, daß diese Größe in jeder Gruppe des periodischen Systems annähernd konstant ist und von Gruppe zu Gruppe nur etwas variiert. Nur Arsen, Antimon und Wismut sowie die ferromagnetischen Metalle fallen völlig heraus. Ein Vergleich der erhaltenen Resultate mit den neueren Theorien, auch mit der von Bloch, ist nicht möglich, da es einer Erweiterung der Theorie für niedrigere Temperaturen und hohe Feldstärken bedarf.

J. Malsch (Köln), **Dielektrizitätskonstante und Assoziation.** (Nach Versuchen in hohen elektrischen Feldern.)

Nach der Dipoltheorie von P. Debye müssen die D-K.[1]) von Flüssigkeiten, deren Moleküle Dipolstruktur besitzen, bei hohen elektrischen Feldern mit der Feldstärke abnehmen. Im elektrischen Feld werden sich die Dipole in Richtung des Feldes einzustellen bestrebt sein. Bei kleinen Feldern ist die dadurch erzeugte Polarisation proportional der elektrischen Feldstärke. Falls jedoch die Feldstärke hinreichend groß ist, muß einmal der Zustand erreicht werden, bei dem alle Dipole vollkommen gerichtet sind. Dann kann durch eine weitere Steigerung der Feldstärke eine Vergrößerung der Polarisation infolge der Dipoldrehungen nicht mehr erzielt werden, d. h. die D-K. nimmt bei hohen Feldern einen kleineren Wert an als bei niederen Feldern.

Es gelingt nun experimentell nicht, diesen Zustand der elektrischen Sättigung zu erreichen, da hierzu Feldstärken notwendig wären, die weit über den Durchbruchfeldstärken liegen. Jedoch ist der Beginn der elektrischen Sättigung bereits verschiedentlich beobachtet worden. Solange wir es mit Flüssigkeiten zu tun haben, die sehr schlecht leiten (Leitfähigkeit[2]) kleiner als 10^{-12} Ohm^{-1} cm^{-1}), läßt sich der Effekt mit Hilfe einer Schwebungskapazitätsmeßmethode beobachten, indem man an die zu untersuchende Kapazität eine hohe Gleichspannung anlegt, wie es in den Untersuchungen von Herweg[3]), Herweg und Pötzsch[4]) und von Kautzsch[5]) geschehen ist, nachdem schon vor dem Aufkommen der Schwebungsmethode S. Ratnowsky[6]) den Effekt an Benzol-Amylalkoholmischungen mit Hilfe der Nernstschen Brückenmethode quantitativ zu erfassen versucht hat. Indessen gelingt die Beobachtung der Effekte nur bei Substanzen mit relativ kleinen D-K. (hauptsächlich wurde Äthyläther untersucht), bei denen neben der Polarisation infolge der Dipoleinstellungen auch die Polarisation, die von den Elektronen herrührt, einen verhältnismäßig großen Beitrag zur D-K. liefert. Flüssigkeiten mit großen D-K. haben im allgemeinen eine so große Leitfähigkeit, daß bei längerem Einschalten einer höheren Spannung Erwärmungen auftreten, die die Anwendung der Schwebungsmethode unmöglich machen.

Für die Untersuchung gut leitender Substanzen ist als Meßmethode die Einfunkenmethode von M. Wien[1]) besonders geeignet, bei der zur Messung Spannungsstöße, die durch eine einmalige Kondensatorentladung erzeugt werden, benutzt werden. Die hohe Spannung liegt dann nur während einer sehr kurzen Zeit, etwa 10^{-7} bis 10^{-8} Sekunden, an dem Versuchsgefäß. Über die Verwendung dieser Methode zur Kapazitätsmessung und ihre Fehlerquellen ist an anderer Stelle berichtet worden[2]). Selbst bei Leitfähigkeiten von etwa 10^{-6} $Ohm^{-1}cm^{-1}$ werden von der Leitfähigkeit noch keine Fehler in der Kapazitätsmessung verursacht. Diese Methode wurde zunächst zur Messung der Sättigungseffekte bei Wasser, Nitrobenzol und Äthylalkohol benutzt[3]). Es zeigte sich, daß die Effekte außerordentlich klein waren, viel kleiner, als sie nach der einfachen Dipoltheorie zu erwarten wären. Außerdem ergab sich, daß die Effekte nicht etwa, wie theoretisch zu erwarten war, für Flüssigkeiten hoher D-K. besonders groß sind, vielmehr zeigte z. B. Wasser mit der größten D-K. den kleinsten Effekt.

Um die Abhängigkeit des Effektes von der D-K. der Flüssigkeiten näher zu untersuchen, sind inzwischen von H. Gundermann[4]) Messungen mit derselben Methode an einer Reihe von Stoffen vorgenommen worden, deren Ergebnisse zusammen mit den früheren in der Figur wiedergegeben sind. In der Figur ist die relative Änderung $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ als Funktion des Quadrates der elektrischen Feldstärke aufgetragen. Die Geraden der Figur sind so gewonnen, daß für etwa 10 verschiedene Feldstärken die Werte beobachtet wurden. Die so gefundenen Punkte lassen sich dann stets durch eine Gerade verbinden, so daß die maximalen Abweichungen der einzelnen Meßpunkte von der Geraden innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtungsgenauigkeit liegen. Die maximalen Abweichungen der Werte untereinander betragen etwa 2 Promille. Es zeigt also die Figur zunächst, daß die Änderungen der D-K. für alle untersuchten Stoffe proportional dem Quadrate der Feldstärke sind. Nun fordert die Debyesche Theorie in der Tat eine solche quadratische Abhängigkeit, solange die Änderungen der D-K. klein sind. Es können also die bisherigen Meßergebnisse zunächst als eine

1) Für Dielektrizitätskonstante ist immer die Abkürzung D-K. gesetzt.
2) S. z. B. Kautzsch, Physik. Zeitschr. **29**, 112, 1928.
3) J. Herweg, Zeitschr. f. Phys. **8**, 36, 1920.
4) J. Herweg u. W. Pötzsch, Zeitschr. f. Phys. **8**, 1, 1921.
5) F. Kautzsch, Physik. Zeitschr. **29**, 105, 1928.
6) S. Ratnowsky, Verh. d. D. phys. Ges. **15**, 407, 1913.

1) Erstmalige Anwendung: M. Wien, Physik. Zeitschr. **23**, 400, 1922, Verbesserung und ausführliche Beschreibung: J. Malsch u. M. Wien, Ann. d. Phys. **83**, 305, 1927.
2) J. Malsch, Ann. d. Phys. **84**, 841, 1927.
3) J. Malsch, Physik. Zeitschr. **29**, 770, 1928.
4) Die ausführliche Beschreibung und Diskussion der Messungen wird in der demnächst erscheinenden Dissertation von H. Gundermann erfolgen.

Tabelle I.

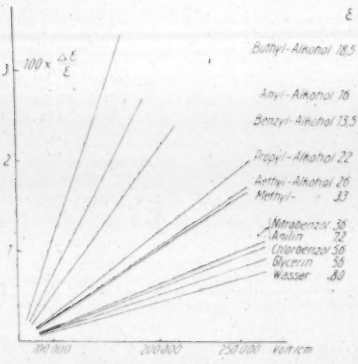
Alkohol	ε	$100\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_{ber.}}$	$100\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_{beob.}}$	$\mu_{ber.}$	$\mu_{beob.}$
Benzyl . . .	13,5	0,3	0,5	1,58	—
n-Amyl . . .	16	0,6	0,75	1,74	(1,85 Williams, 1,76 Lange: *i*-Amyl), (1,83 Lange: Dimethyläthylkarbinol)
n-Buthyl . .	18,5	0,9	1,1	1,64	1,65 (Lange)
n-Propyl . .	22	1,1	0,3	1,50	1,66 (Debye, 1,75 (Stranathan), 1,53 (Lange)
Aethyl . . .	26	2,0	0,25	1,36	1,63 (Williams, 1,74 (Stranathan), 1,72 (Höjendahl)
Methyl . . .	33	2,4	0,25	1,17	1,73 (Höjendahl, 1,64 (Stranathan)

Tabelle II

Substanz	ε	$100\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_{ber.}}$	$100\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_{beob.}}$	$\mu_{ber.}$	$\mu_{beob.}$
Nitrobenzol	36	5,4	0,16	1,72	3,90 (Williams), 3,84 (Lange)
Glyzerin . .	56	17,8	0,14	1,52	—
Wasser . . .	80	13,9	0,11	0,80	1,70 (Williams), 1,87 (Jona)

qualitative Bestätigung der Theorie angesehen werden.

Die absolute quantitative Auswertung der Messungen ist allerdings kompliziert, denn hierzu ist außer einer genauen Kenntnis des Plattenabstandes des Meßkondensators vor allem die Kenntnis der Feldstärke notwendig, die durch



die während der Messung am Versuchskondensator liegende Spannung gegeben ist. Während der Messung ist diese Spannung aber nicht konstant, wirksam ist dagegen eine „mittlere Spannung", die durch die Anfangsspannung am Hauptkondensator des Schwingungskreises und durch den zeitlichen Verlauf der Kondensatorentladung gegeben ist. Ihre Berechnung ist außerordentlich verwickelt, immerhin läßt sie sich genau genug durchführen, um die gemessenen und die nach der Debyeschen Theorie zu erwartenden Werte der Effekte miteinander vergleichen zu können[1]), wenn auch infolge der eben erwähnten Fehler nur ein ziemlich roher Vergleich mit der Theorie angestellt werden kann, zumal da auch die theoretisch berechneten Werte für die Effekte Unsicherheiten enthalten[2]).

Beim Vergleich der beobachteten Effekte mit den theoretisch zu erwartenden ist vor allem zu beachten, daß die Theorie bisher nur entwickelt worden ist unter der Annahme, daß die Moleküle der Flüssigkeiten voneinander vollständig unabhängig sind, d. h. ohne Berücksichtigung von Assoziationserscheinungen[3]). Es kann also nur dann Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment vorhanden sein, wenn die Wirkung der Assoziation auf den Effekt gering ist. Andererseits wird die Differenz zwischen beobachtetem und berechnetem Effekt ein Maß für die Assoziation sein. In der Tabelle I[4]) sind für eine Reihe von Alkoholen

1) Für die oben diskutierten qualitativen Aussagen ist die Kenntnis der Feldstärke nicht erforderlich, denn die Variation der Feldstärke geschieht so, daß die Funkenstrecke des Schwingungskreises verändert wird. Die „mittlere Feldstärke" ist aber der Funkenspannung proportional.

2) Eine ausführliche Diskussion der Genauigkeit der Beobachtungen und Berechnungen wird demnächst erfolgen.

3) D. h. man nimmt an: es hängt die an der Einheitsladung angreifende Kraft $\mathfrak{F}$ mit der Feldstärke $\mathfrak{E}$ und der Polarisation $\mathfrak{P}$ zusammen durch: $\mathfrak{F}=\mathfrak{E}+\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$.

4) Lit. zu Tabelle I u. II s. P. Debye, Polare Molekeln, 1929 und Stranathan, Phys. Rev. 31, 670, 1928.

die beobachteten und berechneten Effekte zusammengestellt[1]). Man sieht, daß für Alkohole mit kleinen D-K. (Benzyl, Amyl, Buthyl-Alkohol) größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment vorhanden ist. Die beobachteten Werte scheinen hier sogar höher zu liegen als die berechneten. Der Grund hierfür kann aber sehr gut in der fehlerhaften Berechnung der Feldstärken liegen. Bei den Alkoholen mit größerer D-K. treten jedoch Unterschiede zwischen beobachteten und theoretischen Werten auf, die um so größer werden, je größer die D-K. des Alkoholes ist. Dasselbe Verhalten zeigen die in Tabelle II zusammengestellten Substanzen. Hier sind die Unterschiede zwischen beobachteten und berechneten Werten noch größer, z. B. ergibt sich für Wasser der theoretische Wert um zwei Größenordnungen kleiner als der beobachtete. (Für die Flüssigkeiten mit kleiner D-K. ist der Vergleich noch nicht durchgeführt worden, da die bisherigen Beobachtungen hierzu noch nicht ausreichen. Der Absolutwert der Effekte ist hier sehr klein und infolgedessen unsicher.)

In den letzten beiden Spalten der Tabellen sind die auf Grund der einfachen Debyeschen Theorie berechneten[2]) und die in verdünnten Lösungen oder bei Gasen (d. h. ohne Assoziation) beobachteten Werte für die Dipolmomente angegeben. Man sieht, daß Abweichungen zwischen theoretischem und beobachtetem Dipolmoment in derselben Weise auftreten, wie beim Spannungseffekt. Die Berechnung liefert annähernd die richtigen Werte für die Flüssigkeiten mit kleiner D-K., die Unterschiede zwischen Beobachtung und Berechnung werden am größten für die Stoffe, für die auch beim Spannungseffekt die größten Differenzen auftreten.

Dieses Verhalten des Dipolmomentes macht es besonders wahrscheinlich, daß als Ursache der Unterschiede zwischen Beobachtung und Berechnung Assoziationserscheinungen zu erblicken sind. Vielleicht können die Messungen in starken Feldern und insbesondere ihre Erweiterung auf Mischungen und Beobachtung der Temperaturabhängigkeit der Theorie einen Anhaltspunkt geben, der es ermöglicht, Rückschlüsse auf die Größe des inneren Feldes in assoziierten Flüssigkeiten zu ziehen[3]).

1) Zur Berechnung vgl.: Ann. d. Phys. **84**, 874, 1927, Formel (12b), wo auch die Originalliteratur angegeben ist.

2) Berechnet nach Formel (11), Ann. d. Phys. **84**, 874, 1927.

3) Siehe P. Debye, Polare Molekeln, S. 128, 1929.

W. Schottky und W. Deutschmann (Berlin-Siemensstadt), Zum Mechanismus der Richtwirkung in Kupferoxydulgleichrichtern.

A. Einleitung.

Der Kupferoxydulgleichrichter, in Hunderttausenden von Exemplaren in der Rundfunk- und Signaltechnik, gelegentlich auch schon in der Starkstromtechnik angewandt, ist für den Physiker noch heute ein so gut wie ungelöstes Rätsel. Sein Entdecker, L. O. Grondahl[1]), weist darauf hin, daß die von Schottky[2]) gegebene Theorie der Kristalldetektoren auf ihn kaum anwendbar sei; Grondahl geht davon aus, daß Kupfer eine größere Elektronenaustrittsarbeit besitzt als Cu_2O und glaubt deshalb, daß, unter der Einwirkung einer Schottkyschen „distanzwahrenden Schicht" die Elektronen leichter vom Cu_2O zum Cu übergehen würden als umgekehrt, entgegen dem Befund. Es müsse also eine andere Vorstellung zugrunde gelegt werden; man werde annehmen können, daß, ohne angelegte Spannung, die Elektronen bis zu einem gewissen Grade vom Cu nach dem Cu_2O überquellen und dort eine räumlich verteilte Ladung bilden. Je nachdem das Konzentrationsgefälle der Elektronen in Richtung oder gegen die Richtung des Feldes wirkt, sollen große oder kleine Ströme fließen.

Diese Erklärung ist wenig einleuchtend, und so hat es nicht an weiteren Erklärungsversuchen gefehlt. Es ist auf elektrolytische Deutungen in verschiedener Form zurückgegriffen worden, obwohl Grondahl selbst schon eine Anzahl von Gründen erörtert, die beim Cu_2O-Gleichrichter gegen die Anwendung dieser bei anderen Gleichrichtern wohl fundierten Vorstellung sprechen. Andere Forscher nehmen an, daß der Richteffekt bei den meisten Detektoren und so auch beim Oxydulgleichrichter durch eine Spitzenwirkung zu erklären sein; auch Hypothesen, die die Richtwirkung in das Oxydul selbst verlegen, sind aufgestellt worden und ebenso solche, die mit der Kristallorientierung im Kupfer und Oxydul und dadurch bedingter gegenseitiger Anpassung oder Nichtanpassung der Leitfähigkeiten operieren. Endlich behauptet sich noch die Theorie der verschiedenen Austrittsarbeiten und distanzwahrenden Schicht; geht man nämlich von der lichtelektrischen Grenzwellenlänge des Cu_2O aus, die von V. P. Barton[3]) zu 2570 Å ermittelt wurde, so ergibt sich eine Austrittsarbeit von etwa 4,8 Volt, also eine etwas größere als die des Kupfers, die von A. Goetz[4]) zu etwa

1) Science **36**, 306, 1926; Journ. Am. Inst. El. Eng. **46**, 215, 1927.

2) Zeitschr. f. Phys. **14**, 87 ff., 1923.

3) Phys. Rev. **23**, 337, 1924.

4) Zeitschr. f. Phys. **42**, 329 und **43**, 531, 1927

4,4 V festgestellt wurde. Dann ist aber der Sinn der Detektorwirkung richtig, obgleich sich ihre Größe bei den geringen Unterschieden dieser Austrittsarbeiten schwer verstehen läßt.

Fast allen aufgestellten Erklärungsversuchen ist gemeinsam, daß sie von der Wirkung einer besonderen Sperrschicht von sehr geringer Dicke ausgehen. Daß eine solche vorhanden ist, und zwar praktisch ausschließlich an der Grenze von Mutterkupfer und Oxydul, gibt schon Grondahl an, und wir konnten es für die Sperrichtung durch statische Sondenmessungen bestätigen[1]), bei denen der Potentialverlauf in der Nähe einer begrenzten, auf das Cu_2O aufgebrachten Gegenelektrode untersucht wurde. Im Einklang mit diesen statischen Messungen steht die aus der Praxis bekannte Tatsache, daß sich die Oxydulgleichrichter gegen Wechselstrom etwa wie mit Verlust behaftete Kondensatoren verhalten. Der Zweck der folgenden Messungen sollte sein, die Größe dieser Kapazitäten bei den verschiedensten Gleichstromspannungen und Temperaturen zu bestimmen, wobei wir hofften, auf diese Weise bündige Schlüsse auf die Dicke der wirksamen Sperrschicht ziehen zu können. Gleichzeitig sollten die Abhängigkeiten von Vorspannung und Temperatur dazu dienen, die bisherigen Erklärungsversuche erneut einer Kritik zu unterziehen.

B. Messungen.

Die zu den Untersuchungen benutzte Gleichrichterlamelle bestand aus einer gelochten Kupferscheibe von 1 mm Dicke, deren Außendurchmesser 40 mm und deren Innendurchmesser 15 mm betrug. Sie war auf der einen Seite mit einer Kupferoxydulschicht bedeckt, deren Oberfläche zur Herstellung einer innig berührenden Gegenelektrode mit Zink gespritzt war. Eine ebenfalls zinkgespritzte Kupferscheibe, welche an die erste angepreßt war, diente zur Stromzuführung.

Es wurde zunächst die Gleichstromcharakteristik bei Zimmertemperatur aufgenommen (Fig. 1). Legt man, beispielsweise im Nullpunkt, eine Tangente an diese Kurve, so erhält man aus der Neigung dieser Tangente den Gleichstromwiderstand der Lamelle bei der Vorspannung 0 zu 52 Ohm, was mit den späteren Wechselstrommessungen gut übereinstimmt.

Die Wechselstrommessungen erfolgten bei positiven und negativen Vorspannungen sowie bei Temperaturen zwischen $+20$ und -73^0. Sie erstrecken sich auf einen Frequenzbereich von 800 bis 2500 Hertz und wurden in einer Brückenschaltung (Fig. 2) vorgenommen. Parallel zur Stromquelle lag ein gegen den Brückenscheinwiderstand sehr kleiner Widerstand $W_5 = 0{,}4$ Ohm. Dadurch wird erreicht, daß die an der Brücke liegende Wechselspannung leicht auf dem konstanten Wert 40 mV gehalten werden kann. W_1 und W_4 sind zwei gleiche Widerstände von je

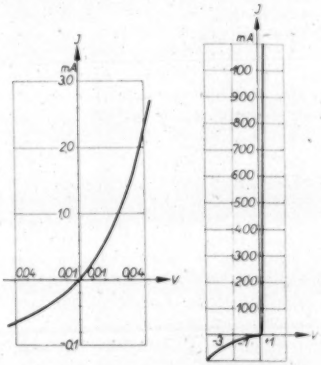


Fig. 1. Gleichstromcharakteristik einer Cu_2O-Lamelle bei Zimmertemperatur.

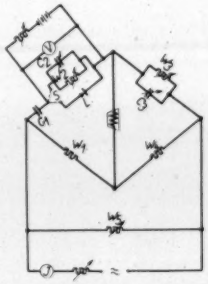


Fig. 2. Meßbrücke zur Scheinwiderstandsbestimmung.

500 Ohm, C_1 ist ein Sperrkondensator von $8\,\mu$F. Mit Hilfe des Schalters S wird zunächst die Lamelle L eingeschaltet und an eine bestimmte, einstellbare Vorspannung V gelegt. Darauf wird mit Hilfe von W_3 und C_3 die Brücke abgeglichen; dann wird in der anderen Stellung des Schalters S die Kombination $W_2 - C_2$ an Stelle der Lamelle L eingeschaltet und W_2 bzw. C_2 solange verändert, bis wieder Gleichgewicht herrscht. Es handelt sich also um eine Substitutionsmethode. Aus den gemessenen Werten von W_2 und C_2 wird der Scheinwiderstand der

[1]) Ausgeführt von Herrn Dr. Störmer im Forschungslaboratorium des Siemenskonzerns.

Tabelle I. $t = 20^0$.

ω	$V = -5$		-2		-1		$-0{,}5$		$-0{,}2$		0		$+0{,}04$		$0{,}06$	
	R	I	R	I	R	I	R	I	R	I	R	I	R	I	R	I
5000	55,9	3,80	106,6	8,3	149,3	20,2	180,0	36,6	179,4	43,2	53,3	4,6	19,6	0,65	10,1	0,18
7000	49,6	2,07	105,1	11,4	146,7	28,1	171,3	47,5	169,7	57,0	52,9	6,3	19,5	0,86	10,1	0,23
10000	49,4	2,85	101,8	15,3	140,1	38,3	159,2	63,4	153,2	73,4	52,2	8,6	22,5	2,56	10,09	0,37
13000	48,7	3,56	98,9	19,2	132,0	45,9	145,1	75,0	135,6	84,0	51,3	10,9	19,4	1,72	10,08	0,46
16000	47,1	4,23	96,8	23,2	125,0	53,4	130,9	83,0	118,6	90,2	50,1	13,0	19,4	2,03	10,17	0,58

Lamelle, getrennt nach reellem und imaginärem Anteil, berechnet. Er gilt dann für die Wechselspannung 20 mV, da die Brücke gleicharmig ist und der Spannungsabfall an dem Sperrkondensator vernachlässigt werden kann. Die erhaltenen Werte wurden in einem rechtwinkligen Koordinatensystem eingetragen, wobei der reelle Anteil auf der Abszissenachse, der imaginäre auf der Ordinatenachse abgegriffen wurde.

Die Meßpunkte, die bei derselben Temperatur und Vorspannung, jedoch bei verschiedenen Frequenzen aufgenommen wurden, liegen durchweg mit sehr guter Übereinstimmung auf Halbkreisen, deren Mittelpunkt auf der reellen Achse liegt.

Tab. I gibt die bei 20^0 gemessenen Scheinwiderstände, getrennt nach reellem und imaginärem Anteil (R bzw. J), und zwar bei verschiedenen Kreisfrequenzen ω und Gleichstrom-Vorspannungen V.

Außerdem wurde ein Meßpunkt bei -10 V Vorspannung und $\omega = 10\,000$ aufgenommen, der den reellen Wert 16,2 und den imaginären Wert $-0{,}16$ ergab. In Fig. 3 sind die durch die Meßpunkte gelegten Kreise eingezeichnet. Bei einigen Kreisen sind die Meßpunkte selber mit eingetragen, um eine Vorstellung von der Genauigkeit zu geben, mit der die Punkte einem Kreise zugeordnet werden können. Die Kurvenpunkte liegen bei negativen Vorspannungen mit kleinen Koordinatenwerten an, wachsen bis zu verhältnismäßig großen Werten bis zu einem Maximum bei etwa $-0{,}3$ Volt und schrumpfen dann sehr stark zusammen; bei $+0{,}08$ Volt Vorspannung sind die Meßwerte bereits so klein, daß ihre Messung Schwierigkeiten bereitet.

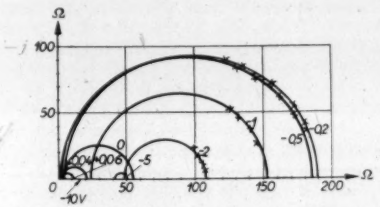


Fig. 3. Scheinwiderstandsdiagramm bei 20^0.

Eine zweite Meßreihe wurde bei einer Temperatur von rund -3^0 aufgenommen, und zwar mit der Vorspannung 0 bei der Temperatur $-3{,}6^0$, mit der Vorspannung $-0{,}5$ bei $-2{,}8^0$ und mit der Vorspannung -2 Volt ebenfalls bei $-2{,}8^0$ (vgl. Tab. II und Fig. 4).

Tabelle II. $t = -3^0$

ω	$V = -2$		$-0{,}5$		0	
	R	I	R	I	R	I
5000	132	14,6	378	200	228	89
7000	132,5	19,6	315	230	203	109
10000	132	27,4	232	240	165	126
13000	129	34,6	172	230	133	130
16000	125,4	41,7	129	210	105	126

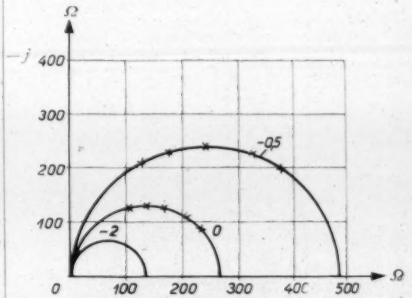


Fig. 4. Scheinwiderstandsdiagramm bei -3^0.

Eine weitere Serie von Messungen wurde bei etwa -18^0 mit den Vorspannungen -2; $-0{,}5$; 0 und $+0{,}1$ Volt aufgenommen (vgl. Tab. III und Fig. 5).

Tabelle III. $t = -18^0$

ω	$V = -2$		$-0{,}5$		0		$+0{,}1$	
	R	I	R	I	R	I	R	I
5000	297	72	450	344	320	222	48,3	4,1
7000	280	93	322	365	245	236	48,0	5,6
10000	259	124	217	325	164	223	47,5	7,8
13000	231	144	147	284	114	200	46,7	9,9
16000	202	153	106	249	83	178	45,7	11,7

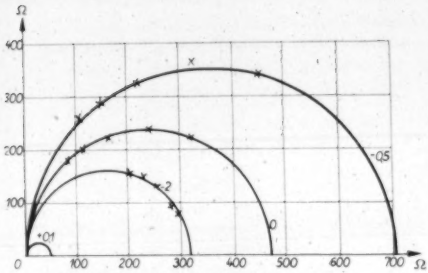


Fig. 5. Scheinwiderstandsdiagramm bei -18^0.

Bei -24^0 wurde außerdem eine Meßreihe mit 0 Volt Vorspannung durchgeführt (Tab. IV und Fig. 6).

Tabelle IV. $t = -24^0$

ω	$V = 0$	
	R	I
5000	344	328
7000	245	315
10000	149	269
13000	101	230
16000	69	193

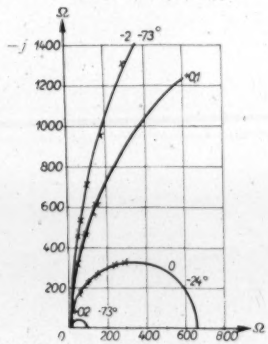


Fig. 6. Scheinwiderstandsdiagramm bei -24^0 und -73^0.

Schließlich wurde eine größere Meßreihe bei -73^0 mit verschiedenen Vorspannungen aufgenommen, deren Ergebnisse sich in Tab. V und ebenfalls in Fig. 6 finden, wo aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die Kreise für -2, $+0{,}1$ und $+0{,}2$ Volt eingezeichnet sind.

Die Messungen bei -3^0 zeigen qualitativ ein ähnliches Verhalten wie die bei Zimmertemperatur (20^0), nur daß die Meßwerte im allgemeinen etwa 3—5 mal höher sind und die Kreise näher dem Anfangspunkt ansetzen. In ähnlicher Weise stellen sich die Messungen bei -18^0 dar (Fig. 5). Hier wurde noch bei $+0{,}1$ Volt gemessen.

Bei der tiefsten Temperatur liegen die Meßwerte bereits erheblich höher als bei den anderen Temperaturen, lassen sich aber gleichwohl mit guter Annäherung als Halbkreise darstellen, die sehr nahe dem Anfangspunkt ansetzen. Hier konnte noch bei $+0{,}2$ Volt gemessen werden.

Es fragt sich nun, wie diese Meßresultate zu deuten sind. Für Meßwerte, die auf einem gegen den Anfangspunkt verschobenen Halbkreis liegen, lassen sich zwei vollständig gleichberechtigte Ersatzschaltbilder angeben (Fig. 7). Das eine

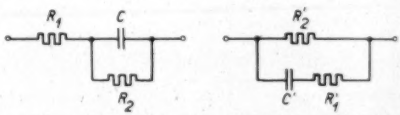


Fig. 7. Ersatzschaltbilder der Cu_2O-Lamelle.

besteht aus einem Widerstand R_1 in Reihe mit einem Kondensator C mit einem Ableitungswiderstand R_2. Das zweite Ersatzschaltbild ist ein Widerstand R_2', dem eine Reihenschaltung von Kondensator C' und Widerstand R_2' parallel liegt[1]). Werten wir die Meßresultate zunächst nach dem ersten Ersatzschaltbild aus, so erhalten wir die Werte der Tab. VI, Spalte 3—5.

Für R_1, also denjenigen Widerstand, der sozusagen einer halbleitenden Schicht entsprechen würde, die der eigentlich wirksamen Schicht vorgeschaltet ist, erhalten wir einen ziemlich merkwürdigen Verlauf. Fig. 8 zeigt den Verlauf von R_1 in Abhängigkeit von der Vorspannung bei Zimmertemperatur. Zunächst ist ein flaches Maximum bei etwa -3 Volt Vorspannung vor-

Tabelle V. $t = -73^0$.

ω	$V = -2$		$-0{,}2$		0		$+0{,}1$		$+0{,}2$	
	R	I	R	I	R	I	R	I	R	I
5000	293	1300	65,7	817	59,1	708	135,6	604	81,8	12,7
7000	169	954	42,9	587	39,6	509	78,6	443	80,5	16,6
10000	93,5	659	30,9	415	28,7	360	46,5	316	77,8	22,3
13000	61,5	526	23,8	321	22,0	279	32,4	246	73,8	27,8
16000	48,1	429	22,2	263	20,4	228	26,8	201	69,2	31,6

1) Auf die Äquivalenz dieser beiden Ersatzschaltbilder hat zum ersten Male Zobel hingewiesen (Bell Sy. T. J. 7, 1928).

Tabelle VI.

t	V	R_1	R_2	C	R_1'	R_2'	C'
	− 5	41.9	8,6	4,9	246	50,2	0,142
	− 2	48.8	58.4	0,547	89,6	107,2	0,162
	− 1	23,5	129	0,253	27,8	152,5	0,181
20°	− 0,5	3,0	182	0,223	3,0	185	0,216
	− 0,2	4,0	186	0,267	4,1	190	0,256
	0	3,8	50	0,304	4,1	53,8	0,314
	+ 0,04	2,8	16,8	0,45	3,3	19,6	0,330
	+ 0,06	2,7	7,4	0,65	3,7	10,1	0,349
	− 2	2,5	132	0,165	2,5	134,5	0,159
− 3°	− 0,5	5	482	0,220	5,1	487	0,216
	0	5	260	0,304	5,1	265	0,293
	− 2	2	316	0,152	2,0	318	0,150
− 18°	− 0,5	2	708	0,213	2,0	710	0,212
	0	3	474	0,294	3,0	477	0,291
	+ 0,1	1,2	476	0,355	1,2	48,8	0,338
− 24°	0	5	660	0,29	5,0	665	0,286
	− 2	17	6200	0,149	17	6200	0,149
− 73°	− 0,2	16	13000	0,244	16	13000	0,244
	0	14	10000	0,281	14	10000	0,281
	+ 0,1	12	3200	0,319	12	3200	0,319
	+ 0,2	1	83	0,376	1	84	0,366

handen, dann eine deutliche Anomalie bei etwa − 0,5 Volt Vorspannung. Bei tiefen Temperaturen ist der Wert von R_1 sehr klein und nur sehr ungenau zu bestimmen; er ist daher in Fig. 8 nicht eingezeichnet. Einen wesentlich anderen Verlauf zeigt der Ableitungswiderstand, der in Fig. 9 als Funktion der Vorspannung bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen ist; er zeigt bei − 0,3 Volt ein deutliches Maximum, das mit der Größe der vorher gezeigten Kreise zusammenhängt, und fällt bei positiven Vorspannungen rapide ab. Schließlich zeigt Fig. 10 die wirksame Kapazität C. Sie strebt bei positiven Vorspannungen sehr großen Werten zu und zeigt bei Zimmertemperatur ein sehr merkwürdiges Minimum bei etwa − 6 Volt Vorspannung.

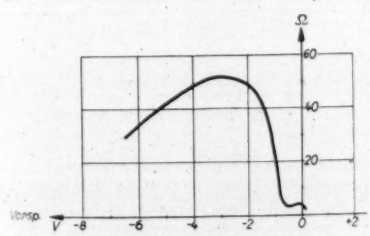


Fig. 8. R_1 bei 20°.

Es scheint demnach, als ob bei positiven Vorspannungen die wirksame Schicht näher an die Grenzschicht wandert, abgesehen von der besprochenen Anomalie bei Zimmertemperatur.

Obwohl es nahe liegt, das soeben erwähnte Schaltbild zu wählen, also eine Kapazität mit Ableitung und Vorwiderstand anzunehmen, ist es doch von Interesse, das zweite formal gleichberechtigte Ersatzschaltbild zu betrachten. Die Umrechnung auf die „gestrichenen" Werte

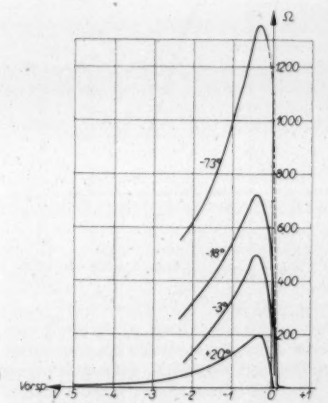


Fig. 9. R_2 bei verschiedenen Temperaturen.

finden sich in Spalte 6 bis 8 der Tab. VI. Fig. 11 zeigt den Verlauf von R_1' bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit von der Vorspannung. Hier geht R_1' monoton herunter, die Anomalie bei $-0{,}5$ Volt bleibt bestehen. Der Verlauf von R_2' ist sehr ähnlich dem von R_2 (Fig. 12). Die Anomalie für C bei Zimmertemperatur verschwindet jedoch (Fig. 13) vollständig, wenn wir C' betrachten. Wir erhalten dann einen vollständig glatten Verlauf der Kapazität in Abhängigkeit von der Vorspannung mit dem bemerkenswerten Resultat, daß die Kapazität praktisch unabhängig von der Temperatur ist und bei größeren Sperrspannungen einem Grenzwert zustrebt, der auch von der Vorspannung unabhängig ist.

Vor einer weiteren Diskussion dürfte es von Interesse sein, sich zu überlegen, ob ein Dielektrikum mit Nachwirkung für das Gesamtbild der der gefundenen Effekte verantwortlich gemacht werden kann. Ein Kondensator mit reiner Nachwirkung, d. h. mit Wechselstromverlusten, aber ohne Gleichstromverluste, kann als Kondensator C dargestellt werden, dem ein Widerstand R_1: ω parallel liegt. Das Diagramm für eine solche Kombination ist eine Gerade durch den Koordinatenanfangspunkt. Hat ein solcher Kondensator außerdem noch eine Gleich-

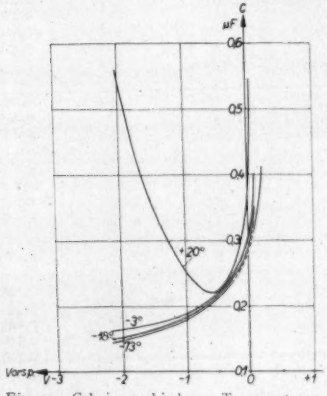


Fig. 10. C bei verschiedenen Temperaturen.

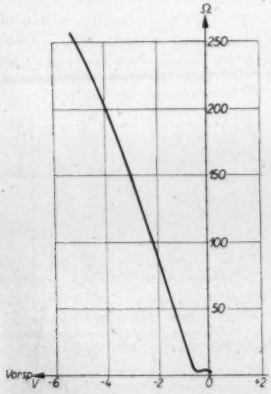


Fig. 11. R_1' bei 20°.

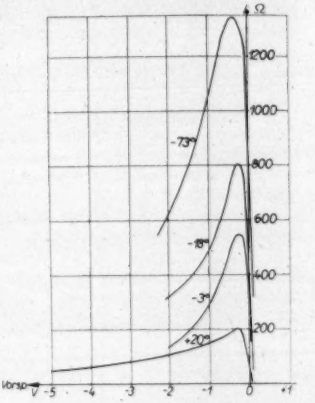


Fig. 12. R_2' bei verschiedenen Temperaturen.

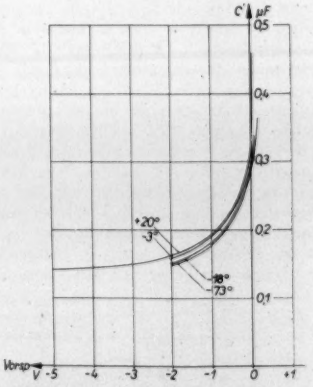


Fig. 13. C' bei verschiedenen Temperaturen.

strömableitung, liegt ihm also ein Widerstand R_2 parallel, so ergibt sich ein Kreisbogenstück durch den Anfangspunkt, dessen Mittelpunkt unterhalb der Abszissenachse liegt. Wenn unsere Kurven mit großer Genauigkeit Halbkreise sind, so heißt das, daß eine dielektrische Nachwirkung, wenn überhaupt vorhanden, hier nur von ganz unbedeutender Größe sein kann.

C. Diskussion der Meßergebnisse.

Im Anschluß an die eingangs entwickelte Fragestellung besprechen wir zunächst die Absolutgröße der gefundenen Kapazität, die sich ja bei den beiden verwendeten Ersatzschemata von gleicher Größenordnung ergibt, und zwar, einigermaßen unabhängig von der Temperatur, bei der Vorspannung o zu etwa $0{,}3\,\mu$F. Bei einer wirksamen Fläche von 11 cm² und nach Umrechnung in Zentimeter ergibt das eine Kapazität c von etwa 25 000 cm pro cm². Ist D die Dielektrizitätskonstante der Grenzschicht, h der Plattenabstand eines Kondensators von äquivalenter Schichtdicke, so errechnet sich h aus der Beziehung:

$$c = \frac{D \cdot f}{4\pi h}. \qquad (1)$$

Hierbei bedeutet f einen Flächenfaktor, der angibt, wie groß die als Sperrschicht in Betracht kommende Fläche im Verhältnis zur mittleren Grenzschichtfläche ist; dieser Faktor kann größer als 1 sein, wenn die Grenzfläche eine erhebliche mikroskopische Rauhigkeit aufweist; er kann aber auch kleiner als 1 sein, wenn die Oxydulschicht nur teilweise fest auf der Kupferfläche aufsitzt. Aus (1) berechnet sich h zu:

$$h = \frac{D \cdot f}{4\pi c} \qquad (2)$$

oder, mit Einsetzung des obigen Wertes für c:

$$h = 3{,}3 \cdot 10^{-6} \cdot D \cdot f \,\text{cm}. \qquad (3)$$

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten des Kupferoxyduls steht noch aus; in Analogie zu ähnlichen Verbindungen, die untersucht worden sind, wird man jedoch wohl etwa mit der Größenordnung 10 rechnen können[1]). Hiernach würde sein:

$$h = 3 \cdot 10^{-5} \cdot f \,\text{cm}. \qquad (4)$$

1) Nach inzwischen im Zentrallabor. der Siemens u. Halske A.-G. durchgeführten Messungen der Herren Dr. Grösser und Lennertz ist der Wert von D bei $T = 180^0$ abs. gleich 12 ± 1. Bei dem bekannten geringen Temperaturgang der Dielektrizitätskonstanten fester Körper wird man diesen Wert auch noch für Zimmertemperatur als gültig ansehen dürfen.

Nach dem mikroskopischen Befund und aus sonstigen Gründen ist anzunehmen, daß f wesentlich kleiner als 1 ist; leider fehlen bisher noch die nötigen Daten für eine genaue Bestimmung. Läßt man für f das Intervall zwischen 1/10 und 1/1000 zu, so ergeben sich also effektive Abstände von etwa $3 \cdot 10^{-6}$ bis $3 \cdot 10^{-8}$ cm oder von 100 Atomabständen bis zu einem Atomabstand, d. h. man muß annehmen, daß sich bei der Vorspannung Null die Schwerpunkte der überlagerten Wechselstromladungen auf diese Entfernung einander nähern. Bei stark negativer Vorspannung erhöhen sich diese Abstände etwa um das doppelte, bei positiver Vorspannung werden sie erheblich kleiner. Im ganzen kann man sagen, daß der Befund weder sicher dafür noch dagegen spricht, daß wir es hier mit einer erzwungenen Elektronenentladung zu tun haben, bei der eine Zwischenschicht von nur atomarer Dicke vorhanden ist.

Anders ist es aber, wenn wir die sonstigen charakteristischen Züge betrachten, die unsere Meßergebnisse aufweisen. Zunächst steht die außerordentlich starke Temperaturabhängigkeit der gemessenen Größen nicht im Einklang mit dem Mechanismus der erzwungenen Elektronenentladung, von der wir wissen, daß sie nur sehr wenig von der Temperatur beeinflußt wird; zumindest sind bei dieser Entladungsart die Stromerhöhungen, die sich durch Verdoppelung der Feldstärke ergeben, von ganz anderer Größenordnung als die, die sich etwa durch 10 oder 20^0 Temperaturänderung ergeben. Im Gegensatz hierzu fällt bei den gemessenen Scheinwiderständen, deren Größe im wesentlichen durch R_2 bzw. R_2' gegeben ist, die außerordentlich starke Temperaturabhängigkeit[1]) und, wenigstens in der Sperrichtung, die relativ geringe Feldstärkenabhängigkeit auf; von einer einigermaßen ausgeprägten Grenzfeldstärke, die die vollkommene Überwindung der Austrittsarbeit in der Sperrrichtung anzeigt, ist bei keiner der Kurven Fig. 9 oder 12 etwas zu entdecken.

Dagegen möchten wir auf einen bemerkenswerten Zusammenhang im Temperaturgang hinweisen, der zwischen dem Sperrwiderstand R_2 und dem von Baedeker[2]) bestimmten spezifischen Widerstand des Oxyduls selbst besteht. In beiden Fällen haben wir einen starken Anstieg der Widerstände mit sinkender Temperatur, und wenn auch der Temperaturkoeffizient nicht der gleiche ist — bei R_2 ist er ja von der Vorspannung abhängig —, so ergibt sich doch die gleiche Größenordnung.

1) Vgl. hierzu auch die Arbeit von H. Kost, Leitfähigkeitsänderungen von Kupferoxydul, Zeitschr. f. Phys. **54**, 367, 1929.

2) K. Baedeker, Ann. d. Phys. **22**, 763, 1907.

Auch die starke Abhängigkeit der Kapazität von der Vorspannung scheint uns nicht im Einklang mit dem Mechanismus der kalten Elektronenentladung zu stehen. Alle diese Befunde scheinen uns vielmehr darauf hinzudeuten, daß wir es bei dem Leitungsmechanismus in der Sperrschicht mit einem Vorgang zu tun haben, der mit den Leitungsvorgängen im massiven Kupferoxydul irgendwie verwandt ist; allerdings müssen in der Grenzschicht gewisse Abänderungen dieses Leitungsmechanismus vorliegen, die für die starke Erhöhung des Widerstandes in der Sperrichtung verantwortlich sind. Man kann sich vielleicht die Vorstellung bilden, daß die Anwesenheit überschüssiger Elektronen in der Grenzschicht die Leitfähigkeit stark herabsetzt, indem gewissermaßen die für die Leitungselektronen verfügbaren Stellen durch statische Elektronenraumladungen besetzt werden und damit der Durchgang für die Leitungselektronen verstopft wird[1]). Die Anlegung eines negativen Potentials an die Gegenelektrode (Zinkelektrode) würde sich hierbei, da an der Grenze Zn/Cu_2O und im Cu_2O selbst fast kein Spannungsabfall eintritt, als Aufspeicherung einer starken negativen Gesamtladung im Kupferoxydul unmittelbar vor der Fläche des Mutterkupfers auswirken; wird dagegen ein positives Potential angelegt, so genügt schon ein Spannungsabfall von etwa 0,2 Volt unmittelbar am Mutterkupfer, um die anscheinend im Nullzustand vorhandene negative Ladung zu kompensieren, und bei hoher Vorspannung ist die Hemmung durch überschüssige Elektronen vollständig beseitigt.

Es ist beabsichtigt, diese Vorstellung durch direktere Versuche nachzuprüfen, über deren Ergebnis an anderer Stelle berichtet werden soll.

Diskussion.

Herr Zenneck (München): 1. Ich würde dankbar sein, wenn ich über die Methode der Sondenmessung Näheres erfahren könnte.

2. In meinem Institut sind seit einiger Zeit ebenfalls Untersuchungen über die Trockengleichrichter im Gange. Dabei hat sich unter anderem herausgestellt, daß der Gleichrichter, der wohl meist die Anordnung $Cu—Cu_2O—Pb$ hat, ungefähr ebenso gute Gleichrichtung ergibt, wenn man die Bleischeibe durch eine Cu-Folie ersetzt. Der Gleichrichter hat dann die scheinbar unsinnige Zusammensetzung $Cu(Cu_2O)Cu$. Die erforderliche Unsymmetrie kommt aber dadurch zustande, daß das eine Cu die Kupferfolie ist, die gegen das Cu_2O nur angepreßt ist, während das andere Cu die Kupferplatte ist, auf der das Cu_2O durch Oxydation gebildet wurde. Für den Stromdurchgang bedeutet dies gerade den wesentlichen Unterschied.

Zu 1. Herr Schottky: Ich möchte Herrn Dr. Störmer, der diese Messungen ausgeführt hat, bitten, selbst die Methode zu erläutern.

Herr Störmer: Auf die Oberfläche des Kupferoxyduls wurde eine scharf begrenzte, gut haftende Elektrode aufgebracht. Zwischen dieser Elektrode und dem Mutterkupfer lag eine Spannung von etwa 2 Volt in der Sperrichtung (obere Elektrode negativ gegen Mutterkupfer). Mit einer nadelartigen Sonde wurde dann elektrometrisch die Spannungsverteilung auf der Oberfläche des Oxyduls in der Nähe der Elektrodengrenze festgestellt. Wäre der Potentialabfall in der Sperrichtung über die ganze Oxydulschicht verteilt gewesen oder an der Grenzfläche zwischen Oxydul und oberer Elektrode aufgetreten, so hätte in einer Entfernung von der Elektrodengrenze, die mit der Oxydulschichtdicke (ca. $^1/_{10}$ mm) vergleichbar ist, bereits praktisch das Potential des Mutterkupfers, also ein Potentialunterschied von 2 Volt gegen die obere Elektrode gemessen werden müssen. Es stellte sich jedoch heraus, daß der Potentialunterschied in $^1/_2$ mm Entfernung erst etwa 0,3 Volt, in 4 mm Entfernung etwa 1 Volt war. Dadurch ist nachgewiesen, daß der Sperrwiderstand praktisch nur an der Grenze von Mutterkupfer und Oxydul liegen kann.

Zu 2. Herr Schottky: Die von Herrn Zenneck für angepreßte Kupferfolien gemachte Feststellung gilt sogar für Kupferüberzüge, die durch Reduktion der Oberseite des Kupferoxyduls gewonnen sind, also Überzüge, die eine denkbar innige Verbindung mit dem Kupferoxydul besitzen. Auf dieser Tatsache sind gewisse im Handel befindliche Oxydulgleichrichter aufgebaut. Der Grund, weshalb die Art des Kontaktes von Kupfer und Kupferoxydul eine so ausschlaggebende Bedeutung für das Auftreten einer Sperrwirkung hat, ist bis jetzt noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt. Es bieten sich jedoch verschiedene Erklärungsmöglichkeiten, die mit der versuchsweise von uns eingeführten Hypothese einer Leitfähigkeitsbeeinflussung durch überschüssige Elektronen der Grenzschicht nicht im Widerspruch stehen.

1) Man müßte also annehmen, daß in derartigen elektronischen Halbleitern, im Gegensatz zu den Metallen, eine elektronische Oberflächenladung eine merkliche Eindringtiefe besitzt; eine Vorstellung, die übrigens schon bei dem Grondahlschen Erklärungsversuch eine Rolle spielt.

BESPRECHUNGEN.

L. A. Ott, Wassermessungen bei Wasserkraftanlagen. Sonderdruck aus „Wasserkraft-Jahrbuch 1924". Gr. 8°. S. 253 — 282 mit 15 Fig. München, Richard Pflaum, Druckerei- und Verlags-A. G.

A. Staus und K. v. Sanden, Der kreisrunde Überfall und seine Abarten. Sonderdruck aus der Wochenschrift „Das Gas- und Wasserfach" 1926. Gr. 8°. 39 S. mit 16 Fig. München und Berlin, R. Oldenbourg.

A. Staus, Der Genauigkeitsgrad von Flügelmessungen bei Wasserkraftanlagen. Gr. 8°. IV u. 35 S. Mit 15 Textabb. und 4 Zahlentafeln. Berlin, Jul. Springer. 1926. RM 2.40.

Die drei vorliegenden Hefte beschäftigen sich mit dem Problem der Wassermengenmessung in größeren Verhältnissen (Wasserkraftanlagen). Die Arbeit von Ott gibt einen Überblick über die verschiedenen für geschlossene Leitungen und für offene Gerinne gebräuchlichen Meßmethoden. Ausführlicher wird dann noch über neuere Flügelmessungen in Rohrleitungen und in offenen Turbineneinläufen berichtet.

Die Arbeit von Staus und K. v. Sanden behandelt ausführlich, erstmalig theoretisch und unter Wiedergabe von Versuchen den „kreisrunden Überfall" und Abarten hiervon.

In der dritten Veröffentlichung bespricht Staus den hydrometrischen Flügel näher hinsichtlich der bei seiner Anwendung zu beachtenden Gesichtspunkte. In Hinblick auf Literaturangaben und eigene Versuche kommt er zu dem Ergebnis, daß der Flügel eine Genauigkeit von etwa 1 Proz. liefert und „nach allen Erfahrungen von keiner anderen in Frage kommenden Wassermessungsmethode erreicht oder übertroffen wird".

Die drei Arbeiten erscheinen als schöne Bereicherung des Schriftwerks über die Wassermessung.

L. Schiller.

F. Poske, Oberstufe der Physik. In 7. Aufl. bearb. v. B. Bavink. Gr. 8°. XVI u. 454 S. Mit 445 Abb. u. 6 Tafeln. Ausg. B (für Oberrealschulen u. dergl.). Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1929. Geb. RM 5.80.

Die vorliegende durchgreifende Umarbeitung hat das altbekannte Lehrbuch in ungewöhnlich reichhaltiger Weise auf den neuesten Stand gebracht, so weitgehend, daß z. B. der Comptoneffekt, die Theorie von de Broglie und Schrödinger, der Versuch von Davisson und Germer — und durchaus ihrer Wichtigkeit entsprechend — Aufnahme gefunden haben. Man kann natürlich darüber streiten, ob die ganze Problematik der modernen Physik einem Schüler wirklich nahe gebracht werden kann oder ob man sich auf die „gesicherten" Gebiete beschränken soll, muß aber dem Bearbeiter zugestehen, daß er seinen Standpunkt konsequent und in sehr fesselnder Darstellung durchgeführt hat. Modern ist das Buch auch insofern, als es die Grenzwertrechnung benützt, allerdings nur in ergänzender Weise, so daß man auch ohne sie durchkommen kann.

Das Buch wird sehr geeignet sein, außer den Bedürfnissen des Unterrichts — wobei freilich Lehrer mit reichen Kenntnissen vorausgesetzt werden müssen — auch die Wißbegierde besonders interessierter und fähiger Schüler durch Selbststudium zu befriedigen.

E. Nies.

F. Poske, Unterstufe der Physik. Unter Mitwirkung v. B. Bavink in 9. Aufl. neu bearb. v. E. C. Müller. Gr. 8°. X u. 209 S. Mit 343 Abb. Ausg. B. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1929. Geb. RM 3.20.

Auch von der Unterstufe muß vor allem die große Reichhaltigkeit erwähnt werden. In recht glücklicher Weise ist die empirische Begründung des Unterrichts sichergestellt durch sorgsame Angaben über die Art und Weise, wie die einzelnen Versuche und Übungen auszuführen sind. Bemerkenswert ist die sehr frühe Einführung der atomistischen Auffassung der Materie im Anschluß an die Mechanik. Auch der Energiebegriff steht ziemlich am Anfang. Recht hübsch sind die „Denkaufgaben".

E. Nies.

A. Brill, Vorlesungen über allgemeine Mechanik. 8°. 364 S. Mit 165 Abb. München und Berlin, R. Oldenbourg. 1928. Preis geh. RM 18.—, geb. RM 20.—.

Die Vorlesungen sind aus der langjährigen Lehrtätigkeit des Verfassers an der Technischen Hochschule München und an der Universität Tübingen hervorgegangen und enthalten im wesentlichen das, was der angehende Physiker und Ingenieur von der Mechanik der Punkte und starren Körper wissen muß. Der Verfasser äußert sich selbst über die bei der Anlage seines Buches befolgte Methode in folgender Weise: „Statt Forderungen und Axiome voranzustellen, will dieses Buch den Weg der Induktion beschreiten. Erfahrungen des gewöhnlichen Lebens und Ergebnisse einfacher physikalischer Versuche liefern die elementaren Begriffe. Erst nachdem an der Hand von Beispielen das Eindringen und gewissermaßen Einfühlen des Studierenden in den Stoff vorbereitet ist, werden durch Vergleichen von mathematisch konstruierten Bewegungen mit einfachen natürlichen die bekannten Grundsätze abgeleitet und endgültig formuliert. So vom Einfachen zum Verwickelten fortschreitend mag der Leser einen Einblick in das wundervolle vielgliedrige Getriebe erhalten, das die Erscheinungen der leblosen Natur mit oft so überraschender Treue nachzubilden erlaubt. Zugleich sollte der Studierende zum Lösen von Aufgaben befähigt werden, wie sie dem angehenden Mathematiker, Physiker und Techniker schon zum Beginne ihrer Studien aufstoßen." — „Von der Vektorrechnung wird nicht grundsätzlich Gebrauch gemacht; namentlich werden Eliminationen meist in Koordinatenform ausgeführt. Überall wird Wert auf angemessen strenge, auch den Mathematiker befriedigende Beweisführung gelegt."

Wie schon daraus hervorgeht, sucht das Werk auch die sonst vorwiegend in der „Technischen Mechanik" behandelten Fragen zu pflegen, z. B. bei der Bewegung der ebenen Systeme (Scheiben) bei der Erklärung verschiedener technischer Apparate und Instrumente (Kreiselkompaß) u. dgl.

Man darf sagen, daß der Verfasser den von ihm angestrebten Zweck im wesentlichen erreicht hat,

wenn auch die Darstellung — verglichen etwa mit der in Bd. V des Handbuches der Physik — manchmal als veraltet anmutet. An Einzelheiten ist dem Berichterstatter bei der Durchsicht aufgefallen, daß das in Art. 78 behandelte Beispiel für das Minimum der lebendigen Kraft in enger Beziehung zu dem Theorem von Lord Kelvin zu stehen scheint. — Die Darstellung in Art. 38a über die Krümmung der Bahnkurven halte ich nicht für sehr glücklich und für den Lernenden nicht durchsichtig genug. Die Bemerkung im zweiten Absatz von S. 256 ist vollkommen mißverständlich, da die erste Ableitung in der Gleichung der elastischen Linie doch nur deshalb vernachlässigt wird, weil sie in dem bekannten Ausdruck für den Krümmungshalbmesser quadratisch auftritt, die „angenäherte Gleichung" also bis auf Glieder 3. Ordnung genau ist, aber nicht „weil die Tangente in allen Punkten sich nur wenig von der Horizontalen unterscheidet". Th. Pöschl.

F. Kiebitz, Radiotechnik VI, Die elektrischen Wellen. Sammlung Göschen Bd. 1010. 125 S., mit 28 Fig. Berlin u. Leipzig, Walter de Gruyter u. Co. 1929. In Leinen geb. RM 1.50.

Dieses 6. Bändchen der Serie „Radiotechnik" der Sammlung Göschen beleuchtet in einem ersten Abschnitt „das Wesen der elektrischen Wellen" zunächst die rein physikalische Seite des Gegenstandes zurückgehend auf die Grundbegriffe des elektromagnetischen Wechselfeldes, die Maxwellschen Gleichungen und die fundamentalen Versuche von Hertz. Das 2. Kapitel „Ausstrahlung und Empfang" bringt nach einer Erörterung der Dämpfungsvorgänge beim geschlossenen und offenen Schwingungskreis eine klare, ausführliche Diskussion der Hertzschen Lösung sowie der Wirkungsweise und charakteristischen Daten von Sende- und Empfangsantennen. Nachdem in einem 3. Abschnitt „Wellenausbreitung" in großen Zügen die Rolle der Erde und der Atmosphäre gekennzeichnet ist, wird das Fernwirkungsgesetz in der Austinschen Form behandelt. Ein letztes Kapitel über gerichtete Wellen bringt das Wesentliche, was über Antennenkombinationen, Rahmenempfang und Spiegelanordnungen in knapper Form gesagt werden kann.

Ein Vorzug dieses Büchleins, das sich auch an Leser wendet, die nicht über umfassendere physikalisch-technische Kenntnisse verfügen, ist der, daß die notwendigen Begriffe, soweit sie nicht an Ort und Stelle erst erarbeitet werden können, mit pädagogischem Geschick in sehr anschaulicher Weise dem Verständnis nahegebracht werden. Eine zielstrebige Anordnung und Auswahl des Stoffes, instruktive Figuren, zahlenmäßig durchgeführte Beispiele wirken in diesem Sinne. Zu wünschen wäre nur, daß in späteren Auflagen die Ausbreitungsvorgänge bei den kurzen Wellen, insbesondere die Vorstellungen über die Wirkungsweise der Heavisideschicht eine etwas eingehendere Besprechung erfahren.

O. Pfetscher.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Berlin Dr. Karl Lohmann für Chemie.

Ernannt: Der a. o. Professer an der Universität Berlin Dr. Wilhelm Traube zum ord. Professor der Chemie ebenda, der ord. Professor für Luftfahrt an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Georg Madelung zum ord. Professor für Flugwesen an der Technischen Hochschule Stuttgart, der a. o. Professor für Physik und angew. Physik an der Univ. Jena (z. Z. beurlaubt) und Leiter der Fernmelde-Kabelfabrik der AEG in Berlin Dr. Hans Busch zum ord. Professor an der Technischen Hochschule Darmstadt (Nachf. von K. Wirtz).

Gestorben: Der emerit. Professor für theoretische Physik an der Technischen Hochschule Berlin Geh. Regierungsrat Dr. Otto Krigar-Menzel, der ord. Professor der Chemie im Ruhestand an der Universität Münster Geh. Regierungsrat Dr. Heinrich Salkowski, der ord. Professor für Meteorologie an der Technischen Hochschule Aachen Dr. Peter Polis.

Nobelpreise: Für Physik 1928: Der Professor der Physik an der Universität Londen Owen Williams Richardson, für Physik 1929: Louis Duc de Broglie Membre de l'Institut, für Chemie 1929: Der Professor der Chemie an der Universität Stockholm Dr. Hans v. Euler-Chelpin und der Professor der Biochemie an der Universität London Dr. Arthur Harden.

Angebote.

Technische Staatslehranstalten zu Bremen

Am 1. März 1930 wird für die Höhere Schule für Elektrotechnik ein Maschineningenieur oder Elektroingenieur mit abgeschlossener Hochschulbildung, oder ein Elektrophysiker mit abgeschlossener Universitätsbildung (wissenschaftlicher Lehrer) für das Lehrgebiet:

Elektrotechnik

gesucht.

Es kommen nur Bewerber in Frage, die imstande sind, praktischen Experimentalunterricht zu erteilen. Bevorzugt werden Herren, die auf dem Gebiete des Installationswesens oder in der Leitung elektrischer Betriebe besondere Erfahrungen haben.

Die Besoldung erfolgt nach Gruppe 15 des Bremischen Angestellten-Tarifvertrages. Bei Bewährung wird feste Anstellung in Aussicht genommen. Das Gehalt der Gruppe 15 beträgt einschließlich Wohnungsgeld steigend in 10 Alterszulagen 6000 bis 10500 RM. Für Ledige bis zum vollendeten 45. Lebensjahre erfolgt ein Abzug von 5 Prozent. Bewerber wollen ihre Gesuche unter Beifügung eines Lebenslaufes u. beglaubigter Zeugnisabschriften bis zum 1. Januar 1930 an die Kanzlei der Technischen Staatslehranstalten, Bremen, Kleine Allee einreichen.

Bremen, den 15. November 1929.

Der Personalreferent des Senats.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.